



RAPPORT/ Dricksvatten

Filtermassor för behandling av sura,
järn- och manganhaltiga brunsvatten
- en undersökning av dess egenskaper

GITTAN HORKEBY OCH LENA BJÖRKLUND

Rapport 1995:2

FÖRORD

Föreliggande arbete omfattar en undersökning av filtermassor för behandling av sura, järn- och manganhaltiga brunnsvatten.

Syftet med arbetet har varit att undersöka avsyrningsmassors förmåga att höja pH-värdet på sura brunnsvatten som dessutom innehåller järn och mangan. Även massornas förmåga att avskilja mindre mängder järn och mangan har studerats. Dessutom har syftet varit att studera effekten av katalytiska järn- och manganavskiljningsmassor vid olika betingelser.

Projektet har genomförts vid institutionen för vattenförsörjnings- och avloppsteknik, Chalmers Tekniska Högskola och försöksstationen vid Göteborgs vattenreningsverk, Lackarebäckverket i Mölndal.

Undersökningen ingår som en del i projektet "Åtgärder mot försurat brunnsvatten", som leds av Sveriges Geologiska Undersökning (SGU) i samarbete med Statens Livsmedelsverk (SLV).

REFERAT

Många enskilda brunnar i Sverige har surt eller försurat vatten, som medför problem vid användning av vattnet. Relativt vanligt i grundvatten är också höga järn- och manganhalter som ligger över rekommenderade gränsvärden för dricksvatten. För att höja pH-värdet och minska järn- och manganhalten förekommer olika filtermassor för behandling av vatten från enskilda vattentäkter.

Vid institutionen för vattenförsörjnings- och avloppsteknik, Chalmers Tekniska Högskola har olika avsyrningsmassor samt katalytiska massor för avskiljning av järn och mangan studerats. Vid försöken har olika vattenkvalitet, med avseende på pH, hårdhet, järn, mangan och organiskt material undersökts i filterkolonner med varierande massakombinationer. Dessutom har backspolningens effekt studerats. För att klargöra mekanismerna vid avskiljning av järn och mangan i avsyrningsmassor analyserades även dessa massors porositet.

Resultaten visar att avsyrningsmassornas förmåga att höja pH-värdet på vattnet avtar med tiden om vattnet innehåller järn och mangan. Avskiljningen av järn och mangan i avsyrningsmassa sker på olika sätt. Järn fälls till stor del ut i bulkfasen mellan massakornen medan mangan fälls ut närmare partikelytan i diffusionsskiktet eller adsorberas i massapartiklarnas porer. Järn avskiljs i samtliga avsyrningsmassor, medan mangan endast avskiljs i halvbrända dolomit massor som höjer pH-värdet tillräckligt för utfällning. Vid backspolning av filterbädden sitter en relativt stor andel, av från vattnet avskiljt järn och mangan, kvar i filtret.

Resultat från försök med katalytiska järn- och manganavskiljningsmassor visade att Manganese Greensand är den mest effektiva om den regenereras med kaliumpermanganat regelbundet. Effekten försämras dock snabbt om vattnet innehåller höga halter järn (>1mg/l). Den katalytiska massan Birm är mindre effektiv än Manganese Greensand vid närvaro av organiskt material samt påverkas även den negativt av höga järnhalter. Den naturliga mangandioxid massan kräver längre uppehållstid i filtret än de andra massorna samtidigt som en bättre funktion fås efter en längre tids användning av massan förutsatt att den backspolas ofta.

ABSTRACT

Groundwater in private wells, in Sweden, is often acidic with concentrations of iron and manganese exceeding drinking water standards. To increase pH and decrease the concentrations of iron and manganese different filter materials, suitable for the treatment of water from private water supply wells, exist.

At the Department of Sanitary Engineering, Chalmers University of Technology, filter materials for neutralisation and catalytic filter materials for the removal of iron and manganese have been investigated in pilot columns. During the examination water quality, including pH, total hardness, iron, manganese and organic material have been varied. The effect of back washing has been investigated. To explain the removal mechanism for iron and manganese in calcareous materials, porosity was analysed.

The results show that the neutralisation effect of the calcareous materials decrease with increasing iron and manganese concentration in the water. The removal mechanisms in limestone and dolomite filter materials are not the same for iron as for manganese. Iron precipitates in the bulk solution between the particles of the filter material while manganese precipitates closer to the particle surface in the diffusion layer or adsorbs in the pores of the particles. Iron is removed by all types of neutralisation filter material while manganese is removed only by semicalcined dolomite. After backwashing a significant amount of metal from treated water remains in the filter bed.

Results from tests with catalytic filter materials for the removal of iron and manganese showed that Manganese Greensand is most effective if it is regenerated with potassium permanganate regularly. The effect decreases however, if the influent water contains high iron concentrations ($>1\text{mg/l}$). Another catalytic filter material, Birm, is less effective than Manganese Greensand if the influent water contains organic material. As for Manganese Greensand high iron concentrations decrease the removal capacity. The natural manganese dioxide filter material requires relatively long empty bed contact time, about 10 minutes, for the removal of iron and manganese. Removal capacity increases with time of use, provided that the bed is often back washed.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

sida

FÖRORD	i
REFERAT	iii
ABSTRACT	v
INNEHÅLL	
1. SAMMANFATTNING	1
2. INLEDNING	3
3. BAKGRUND	5
3.1 Grundvatten för konsumtion	5
3.2 Avsyrningsmassor	7
3.2.1 Kalkstensmassor	7
3.2.2 Halvbrända dolomitmassor	8
3.2.3 Reaktionsmekanismer vid filtrering av sura vatten	10
3.2.4 Mekanismer för fastläggning av järn och mangan vid filtrering av vatten	12
3.3 Katalytiska järn- och manganavskiljningsmassor	13
3.3.1 Manganese Greensand	14
3.3.2 Birm	14
3.3.3 Mangandioxid	14
4. UNDERSÖKNINGAR	15
4.1 Försöksanläggning	15
4.1.1 Filterdimensionering	16
4.2 Undersökta vattentyper	17
4.3 Undersökta avsyrningsmassor	18
4.4 Undersökta katalytiska massor	19
4.5 Backspolning av filterbädden	19
4.5.1 Avsyrningsmassa	19
4.5.2 Katalytisk massa	20
4.6 Provtagning och analys	20
4.6.1 Filtreringsförsök med avsyrningsmassa	20
4.6.2 Filtreringsförsök med katalytisk massa	21
4.7 Bägärförsök	22
5. POROSITETSANALYS PÅ AVSYRNINGSMASSOR	23
5.1 Teoretisk bakgrund och analysmetod	23
5.2 Resultat - porositet	28
5.2.1 Hydrokarbonat	29
5.2.2 Hydrolit Ca	30
5.2.3 Redolit	31
5.2.4 Magno Dol KI	32

5.2.5	Akdolit Gran I	33
6.	FÖRSÖKSRESULTAT: AVSYRNINGSMASSOR	35
6.1	Höjning av pH-värde	35
6.1.1	Påverkande faktorer	36
6.1.1.1	pH-gradient	36
6.1.1.2	Poryta	36
6.2	Avskiljning av järn och mangan	39
6.2.1	Avskiljning av järn i mjukt respektive hårt vatten	39
6.2.2	Avskiljning av mangan i mjukt respektive hårt vatten	40
6.2.3	Avskiljning av järn och mangan i vatten med organiskt material	43
6.3	Backspolning	46
6.4	Bägarförsök	48
6.4.1	Upplösning och analys av massorna	53
6.4.2	Faktorförsök	54
6.5	Slutsatser	55
7.	FÖRSÖKSRESULTAT: KATALYTISKA JÄRN- OCH MANGANAVSKILJNINGSMASSOR	57
7.1	Manganese Greensand	57
7.1.1	Mjukt vatten med mangan	59
7.1.2	Mjukt vatten med järn och mangan	61
7.1.3	Mjukt vatten med järn och mangan samt organiskt material	62
7.1.4	Hårt vatten med mangan	64
7.1.5	Slutsatser	65
7.2	Birm	66
7.2.1	Mjukt vatten med mangan	66
7.2.2	Mjukt vatten med järn och mangan	67
7.2.3	Mjukt vatten med mangan och organiskt material	69
7.2.4	Hårt vatten med mangan	70
7.2.5	Slutsatser	71
7.3	Mangandioxid	72
7.3.1	Mjukt vatten med mangan	72
7.3.2	Mjukt vatten med järn och mangan	74
7.3.3	Mjukt vatten med mangan och organiskt material	75
7.3.4	Hårt vatten med mangan	76
7.3.5	Slutsatser	77
8.	SLUTSATSER OCH FÖRSLAG TILL FORTSATTA STUDIER	79
9.	REFERENSER	81

1. SAMMANFATTNING

I många enskilda vattentäkter i Sverige är vattnet försurat samt innehåller förhöjda halter järn och mangan. Detta kan leda till ett flertal tekniska och estetiska problem, såsom korrosion på ledningsmaterialet, lukt och smak samt missfärgning av tvätt och sanitetsporlin.

För att behandla sådana vatten finns på marknaden olika typer av avsyrningsmassor för att höja pH-värdet. Dessutom finns katalytiska filtermassor för avskiljning av järn och mangan.

I föreliggande arbete har olika avsyrningsmassor av både kalkstens- och halvbränd dolomittyp studerats med avseende på dess förmåga att höja pH-värdet, men också dess förmåga att avskilja järn och mangan i sura, järn- och manganhaltiga brunnsvatten.

Olika mekanismer för fastläggning av järn och mangan i massorna har antagits:

1. Utfällning i bulkfasen och avskiljning genom filtrering.
2. Utfällning i diffusionsskiktet och avskiljning genom adsorption eller filtrering.
3. Inträngning i det fasta materialets porer och fastläggning i form av joner, utfällda hydroxider eller oxider.

Filtreringsförsök med olika vattentyper med avseende på pH, hårdhet, järn, mangan och organiskt material har studerats för att verifiera dessa teorier. Dessutom har massornas porositet före och efter filtrering av metallhaltigt vatten analyserats.

Porositetsanalys på avsyrningsmassorna visar att porytan hos Hydrokarbonat är väldigt liten jämfört med de andra massorna. Totala porytan hos Hydrokarbonat var $0.39 \text{ m}^2/\text{g}$ jämfört med $7.4 \text{ m}^2/\text{g}$ hos Magno Dol KI, som uppvisar störst poryta. Efter filtrering av järn- och manganhaltigt vatten ökade porytan medan medelpordiametern minskade hos samtliga massor utom Hydrokarbonat. Detta tyder på att järn och mangan adsorberats i porerna på alla massor utom för Hydrokarbonat.

Resultat från filtreringsförsöken visar att massornas förmåga att höja pH-värdet på filtrerat vatten som innehåller järn och mangan varierar mellan olika massor. Kalkstensmassan Hydrokarbonat ger oförändrad effekt på pH-höjningen medan Hydrolit Ca och Magno Dol ger 0.2-0.3 pH-enheter lägre värde än vid filtrering av vatten utan järn och mangan. För Redolit och Akdolit Gran påverkas den pH-höjande effekten mest, med en minskning av pH-höjningen på 1-1.5 enheter.

Avskiljning av järn sker i både kalkstensmassorna och de halvbrända dolomitmassorna eftersom pH-värdet höjs tillräckligt för utfällning. Avskiljningen sker därför till stor del i form av filtrering av järnhydroxid. Massan Hydrolit Ca ger dock ett sämre avskiljningsresultat än de andra massorna beroende på större kornstorlek och ett mer oregelbundet utseende på massakornen än de andra massorna, vilket medför en sämre

filtreringseffekt.

En acceptabel manganavskiljning erhöles endast vid filtrering genom halvbrända dolomitmassor när pH-värdet höjdes till över 9. Mangan avskiljs dessutom närmare partikelytan än järn vilket medför att mangan är svårare att avlägsna vid backspolning. Detta medför i sin tur att massornas avsyrningsseffekt avtar mer vid närvaro av mangan än järn.

I föreliggande arbete har även katalytiska järn- och manganavskiljningsmassor studerats vid olika vattensammansättning samt med eller utan kombination av avsyrningsmassor.

Vid försöken med Manganese Greensand erhöles mycket effektiv avskiljning av mangan om vattnet inte innehöll järn. Vid närvaro av både järn och mangan blev avskiljningseffekten markant sämre. För att få ett bra behandlingsresultat då vattnet innehåller både järn och mangan är det lämpligt att ha Manganese Greensand i en filterkolonn som seriekopplas med en filterkolonn innehållande Hydrokarbonat eller genom luftning och filtrering av vattnet för att avskilja järn före Manganese Greensandfiltret.

Den katalytiska massan Birm fungerar bra för manganavskiljning i mjuka vatten som inte innehåller järn eller organiskt material.

Mangandioxid massa är inte lika effektiv för manganavskiljning som Manganese Greensand och Birm. För att få en bra manganavskiljning bör uppehållstiden i filtret vara minst 10 minuter. Däremot påverkas effekten mindre av om vattnet innehåller järn än för de andra katalytiska massorna.

2. INLEDNING

Många enskilda brunnar i Sverige har ett surt eller försurat vatten. Detta medför att problem uppstår vid användning av vattnet. Problemen kan vara av både hälsomässig och teknisk art. Höga kopparhalter, höga aluminiumhalter, pittingangrepp på rör och vattenskador är problem som kan nämnas. För att höja pH och förhindra korrosion används olika typer av filter, som består av en bädd med avsyrningsmassa, vilken reagerar med vattnet.

Relativt vanligt i grundvatten är också höga järn- och manganhalter som ligger över rekommenderade gränsvärden för dricksvatten. Gränsvärden är givna utifrån teknisk och estetisk synpunkt för att undvika problem såsom dålig lukt och smak, missfärgning av tvätt och sanitetsporcelain, samt för att undvika avlagringar av järn och mangan vilka kan medföra minskat flöde och igensättningar av ventiler. Järn och mangan gynnar också tillväxten av vissa bakterier. När dessa organismer dör uppstår dålig lukt och smak. Mikroorganismer som bildats pga närvaro av mangan kan orsaka överkänslighet hos vissa personer. För att minska järn- och manganhalten i vattnet förekommer olika behandlingsmetoder för enskilda vattentäkter. Vanligt är att filtrera vattnet genom en speciell katalytisk filtermassa.

Syftet med projektet har varit att undersöka de på marknaden vanligast förekommande avsyrningsmassornas förmåga att höja pH-värdet, i sura järn- och manganhaltiga vatten, till mellan 7.5 och 9.0. Även massornas förmåga att eventuellt avskilja järn och mangan har studerats. Vatten med olika halt järn och mangan har därför filtrerats genom olika avsyrningsmassor. Dessutom har effekten av backspolningen av massorna studerats för att avgöra hur ett avsyrningsfilter kan fungera på längre sikt vid närvaro av järn och mangan i vattnet.

För att öka förståelsen för hur olika typer av avsyrningsmassor fungerar har också porositetsundersökningar utförts på samtliga studerade massor både före och efter behandling med järn- och manganhaltigt vatten.

Projektets syfte har också varit att studera katalytiska massor för avskiljning av järn och mangan med avseende på olika vattenkvalitet och varierande flödesbetingelser. Dessutom har avsyrningsseffekt samt järn- och manganavskiljning studerats vid kombination av avsyrningsmassor och katalytiska massor.

Föreliggande rapport är en komplettering med försöksresultat till den litteraturstudie av järn- och manganavskiljningsmetoder som tidigare utgivits (Horkeby 1993).

3. BAKGRUND

3.1 Grundvatten för konsumtion

Grundvatten är ofta av sådan kvalitet att det kan användas som dricksvatten utan någon behandling. Den pågående försurningen av miljön påverkar emellertid inte bara sjöar och vattendrag utan även grundvattnet. Man kan skilja på två orsaker till försurning av grundvatten, dels den naturliga orsakad av nedbrytning av organiskt material och dels den på grund av yttre miljöpåverkan.

När grundvattnets pH-värde är lågt (<7) kan någon form av pH-justering behövas för att minska korrosionsangrepp i ledningarna. Järnkorrosionen ökar vid både låga och höga pH-värden varför neutralt pH är bäst för att minska korrosionen. Järnkorrosionen minskar också med ökande vätekarbonathalt. Korrosion av koppar har visat sig vara störst vid $\text{pH}<6$ och $\text{pH}>11$. Ett pH-värde mellan 8.5 och 9 är lämpligt för att minska kopparkorrosionen. Forskningsresultat har visat att kopparkorrosionen ökar med ökande halt kolsyra i vattnet (Lind Johansson et al 1994). Ökande alkalinitet medför ökande kolsyrahalt om inte pH-värdet hålls högt. Resultat har också visat att kopparkorrosionen ökar med ökande kalciumhalt i vattnet. Detta är speciellt märkbart vid temperaturökning då kalciumkarbonat kan fällas ut vilket samtidigt medför ökande kolsyrahalt i vattnet. Val av behandlingsmetod för sura vatten är beroende av vattnets kemiska sammansättning samt typ av ledningsmaterial i fastigheten. För att öka pH-värdet på sura vatten i syfte att minska korrosionen används ofta avsyrningsmassor av typen krossad kalksten eller halvbränd dolomit (Horkeby 1992).

Eftersom järn och mangan förekommer rikligt i jordskorpan har ett stort antal enskilda vattentäkter järn- och manganhalter som överstiger givna gränsvärden, se tabell 3:1. För behandling av sådana vatten finns olika behandlingsmetoder för enskilda vattentäkter (Horkeby 1993). En vanlig metod är att filtrera vattnet genom en katalytisk massa för avskiljning av järn och mangan. Dessa massor fungerar enligt metoden katalytisk oxidation. Principen för katalytisk oxidation är att ett oxidationsmedel tillsätts vattnet som sedan filtreras genom filtermaterialet vilket innehåller det katalyserande ämnet som genom adsorption av järn och mangan påskyndar oxidationsreaktionen.

Tabell 3:1 visar utdrag ur Livsmedelsverkets kungörelse om dricksvatten, med aktuella parametrar för enskilda vattentäkter.

Tabell 3:1

Utdrag från Livsmedelsverkets kungörelse om dricksvatten, SLV FS 1993:35

Enhet	Tjänl m anm	Otjänligt	Kommentar
pH-värde	<7.5 >9.0	10.5	Lågt pH kan orsaka korrosionsskador i distributionsanläggningen och i fastighetsinstallationer, vilket kan medföra läckor och ökade metallhalter i dricksvatten. Kan ge olägenheter ur korrosionssynpunkt. Även risk för smakproblem och utfällningar. Risk för skador på ögon och slemhinnor. Vattnet kan ej användas till dricksvatten, livsmedelshandling och personlig hygien.
Alkalinitet mg/l HCO_3^-			För att minska risken för korrosionsangrepp bör alkaliniteten överstiga 60. *
Totalhårdhet °dH	15		Risk för utfällningar i ledningar, kärl och fastighetsinstallationer, särskilt vid uppvärmning. Skador på textilier vid tvätt.
Kalcium mg/l Ca	100		Olägenheter som för hårdhet. Önskvärd kalciumhalt i utgående dricksvatten från vattenverk är 20-60 mg/l för att minska korrosionsrisken.*
Magnesium mg/l Mg	30		Risk för smakförändringar
Järn mg/l Fe	0.50		Medför utfällningar, missfärgning och smak. Risk för skador på textilier vid tvätt och igensatta ledningar. I vissa vatten kan olägenheterna uppstå både vid lägre och högre halter än vad riktvärdena anger.
Mangan mg/l Mn	0.30		Bildar i vattenledningar utfällningar, som när de lossnar ger missfärgat (svart) vatten. Risk för skador på textilier vid tvätt.

* Detta gäller framförallt då ledningsmaterialet är järn.

3.2 Avsyrningsmassor

I följande avsnitt beskrives kort olika typer av avsyrningsmassor, dess sammansättning och egenskaper. Utförligare beskrivning finns i rapport om Filtermassor för avsyrning (Horkeby 1992).

Två olika huvudtyper av avsyrningsmassor finns för behandling av sura vatten. Dessa är kalkstensmassor och dolomitiska massor av halvbränd typ. Varje massatyp representeras på marknaden av några olika massor med skiftande ursprung, varierande kemisk sammansättning och kornstorlek.

3.2.1 Kalkstensmassor

Kalkstensmassor, krossad kalksten, består till största delen av kalciumkarbonat, CaCO_3 . Halten CaCO_3 är ofta mer än 99 %. Sammansättningen kan variera något mellan olika massor, beroende på ursprung och bildningssätt. Tabell 3:2 visar kemisk sammansättning och kornstorlek för tre vanliga kalkstensmassor. Tabellen visar att Hydrolit Ca innehåller mer MgO än de andra. Denna massa är också porösare och skiljer sig utseendemässigt från andra kalkstensmassor.

Tabell 3:2. Sammansättning och kornstorlek för kalkstensmassor (enligt produktinformationsblad)
($\text{Me}_m\text{O}_n = \sum \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$)

Massa	Kornstorlek [mm]	CaCO_3 %	MgO %	Me_mO_n %
Hydrokarbonat (Weiss, Weissjura-e)	0.7 - 1.4 1.2 - 1.8 1.8 - 2.5	99.5	0.16	0.18
Hydrokarbonat (grau)	0.7 - 1.4 1.2 - 1.8 1.8 - 2.5	99.1	0.4	0.4
Hydrolit Ca	0.5 - 2.5	87	4.9	1.0

Rena kalkstensmassor ($\text{CaCO}_3 > 99\%$) är lämpliga att använda vid avsyrning av mycket mjuka vatten med relativt låg halt koldioxid. Kalkstenen reagerar med CO_2 i vattnet enligt nedan:



För vatten som behandlas med kalksten fordras en relativt lång uppehållstid, eftersom

reaktionen går långsamt. Reaktionen går mot kalk-kolsyrajämvikt och jämvikts-pH (pH_s). Vid lågbelastning eller driftstopp i anläggningen är det därför ingen risk att pH-värdet på det behandlade vattnet blir för högt. Om däremot uppehållstiden är för kort blir pH-värdet i stället för lågt.

Kalkstensmassorna har också en filtrerande effekt på vattnet med avseende på grumlighet och järn. För att frigöra massan från eventuellt avsatta suspenderade ämnen samt järn rekommenderas att filterbädden backspolas regelbundet.

3.2.2 Halvbrända dolomitmassor

Halvbrända dolomitmassor framställs genom upphettning av dolomit. Dolomit består av mineralet med samma namn och sammansättningen $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$. Vid upphettning av dolomit till 700°C erhålls en delförbränning, varvid CO_2 avgår enligt reaktionen:



Andelen MgO är därmed högre än i kalkstensmassor. Halten MgO ligger vanligen på 20-30 % för halvbrända dolomitmassor.

Det finns dessutom syntetiska dolomitmassor (Akdolit Gran). Dessa framställs genom total förbränning av en dolomitbergart med efterföljande hydrering, granulering och rekarbonisering. Vid hydreringen övergår en del av magnesiumoxiden till magnesiumhydroxid. Även en del av kalciumoxiden kan övergå till hydroxid. Detta kan medföra att pH-värdet på ett vatten som ska behandlas "chockhöjs" upp till ca 12.

I tabell 3:3 visas kemisk sammansättning och kornstorlek för halvbrända dolomitmassor, som marknadsförs i Sverige. Sammansättningen för massorna följer gränserna enligt en tysk standard, DIN 19621. Enligt denna skall summan av magnesiumoxid och magnesiumhydroxid vara minst 23 % räknat som MgO.

Tabell 3:3 Sammansättning och kornstorlek för halvbrända dolomitmassor (enligt produktinformationsblad)
 $(Me_mO_n = \sum Fe_2O_3 + Al_2O_3 + SiO_2)$

Massa	Kornstorlek [mm]	CaCO ₃ %	MgO+Mg(OH) ₂ %	Me _m O _n %
Magno Dol	0.5 - 2.5 2.0 - 4.5	73.3	26.0	0.9
Akdolit Gran	0.5 - 1.2 0.5 - 2.5 2.0 - 4.5 4.0 - 7.0	71.7	25.8	0.9
Aquadol (Habradol)	0.8 - 1.2 0.8 - 2.5 2.0 - 4.5	ca 70	26-28	0.5
Redolit	1.0 - 3.0	ca 70	26-28	0.5

Halvbrända dolomitmassor benämnes ofta vara av typen "snabba massor". Detta beroende på att de lätt reagerar och höjer pH-värdet i vatten. Magnesiumoxiden i massan löser upp sig i vatten utan närvaro av koldioxid enligt:



Vattnets pH-värde kan därvid höjas till 10-11. Vid närvaro av koldioxid sker följd-reaktionen:



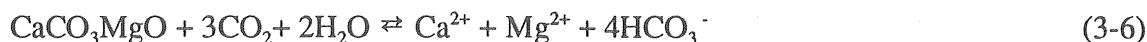
Vid tillräckligt lång reaktionstid med magnesiumoxid kommer även HCO₃⁻ att förbrukas:



Vid hårda vatten kan kalciumkarbonat fällas ut till följd av att kalk-kolsyrajämvikten överskrids, och orsaka sammankittning av massan. För att undvika detta rekommenderas att belastningen på ett filter inte understiger 30 % av den beräknade normala funktionen, vilket även innebär att filtret måste gå kontinuerligt.

Efter en tids användning av en halvbränd dolomitisk massa blir pH-värdet lägre på det filtrerade vattnet p.g.a. att MgO och eventuellt Mg(OH)₂ har lösts ut och endast kvarvarande CaCO₃ i massan bidrar till avsyringen.

Följande bruttoreaktion kan tecknas då halvbränd dolomit reagerar med kolsyra och vatten.



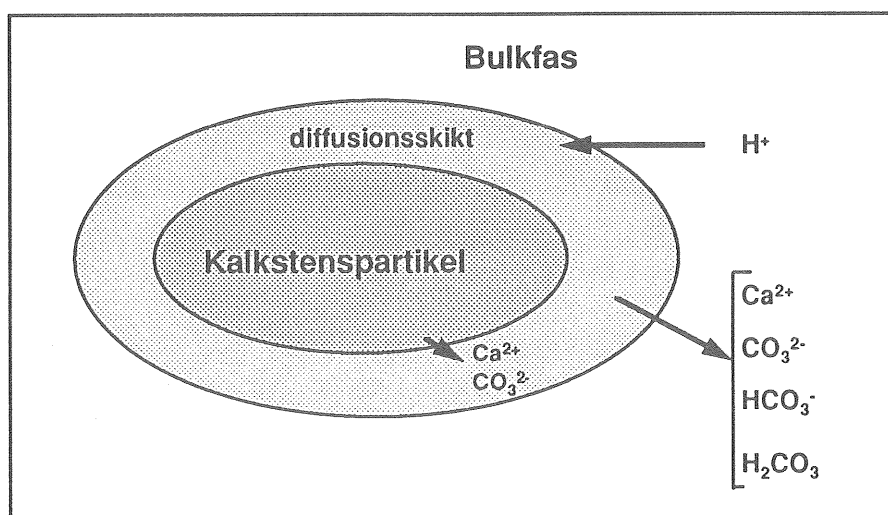
Halvbrända dolomitmassor är lämpliga att använda vid sura vatten med hög CO_2 -halt, som inte har alltför hög hårdhet eller vätekarbonathalt.

3.2.3 Reaktionsmekanismer vid filtrering av sura vatten

Ett antal undersökningar finns gjorda på upplösning av kalciumkarbonat och halvbränd dolomit i sura vatten och i samband med filtrering genom dess massor. Sammanställning av dessa undersökningar finns redovisade i rapport om Avsyrningsmassor (Horkeby 1992).

Letterman har publicerat ett flertal rapporter och artiklar angående förlopp och mekanismer vid kalkstensfiltrering (Letterman 1986, 1991, 1993). Han visar att upplösning av kalksten vid filtrering genom kalkstensmassa kontrolleras av två förlopp som uppträder i serie. Det ena är en yreaktion som kontrollerar frigörande av kalcium från den fasta partikelytan och den andra är masstransportmotståndet som kontrollerar hastigheten för kalciumtransport mellan den fasta partikelytan och den fullständigt blandade vätskefasen (bulkfasen).

Frigörandet av kalcium från partikelytan påverkas i sin tur av adsorption av t.ex. H^+ på ytan och desorption av reaktionsprodukter. Detta innebär att vatten med lågt pH ger en ökad adsorption av H^+ på partikelytan och ökad upplösningshastighet. Dessutom minskar diffusionsskiktets tjocklek vid ökande flödehastighet genom kalkstensmassan vilket i sin tur medför ökad upplösningshastighet. Figur 3:1 visar en förenklad schematisk bild av upplösningsförloppet.



Figur 3:1. Schematisk beskrivning av upplösningsförloppet av en kalkstenspartikel i ett filter.

Då det gäller upplösning och mekanismer vid filtrering genom halvbränd dolomit har Reijnen (1976, 1988) beskrivit förloppet.

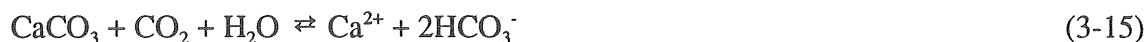
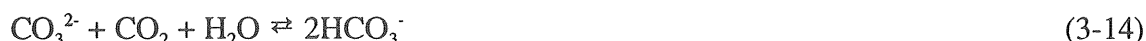
Följande kemiska reaktioner har betydelse vid upplösning av halvbränd dolomit i kolsyrahaltigt vatten:



Bruttoreaktion för avsyring med MgO.



Bruttoreaktion för CaCO₃ utfällning i alkalisk miljö.



Bruttoreaktion för avsyring med CaCO₃.

MgO löses snabbt enligt reaktion (3-7). Runt kornen uppstår ett diffusionsskikt med hög halt Mg²⁺ och OH⁻. Ett högt pH ~ 10 kan därvid erhållas i vätskefasen. OH⁻-jonerna i diffusionsskiktet reagerar med CO₂ enligt reaktion (3-8).

Bildning av HCO₃⁻ och det höga pH-värdet kan bidra till utfällning av CaCO₃, som blockerar MgO-kristallen för vidare upplösning (3-12). Den totala avsyrningshastigheten med halvbränd dolomit kan tecknas:

$$\frac{-d[\text{CO}_2]}{dt} = k_1[\text{CO}_3^{2-}][\text{CO}_2] - k_2[\text{HCO}_3^-]^2 + k_3[\text{OH}^-][\text{CO}_2] \quad (3-16)$$

k₁, k₂ och k₃ är reaktionshastighetskonstanter för reaktion (3-14) respektive reaktion (3-8). (k₁ gäller när reaktion 3-14 går åt vänster och k₂ när reaktionen går åt höger).

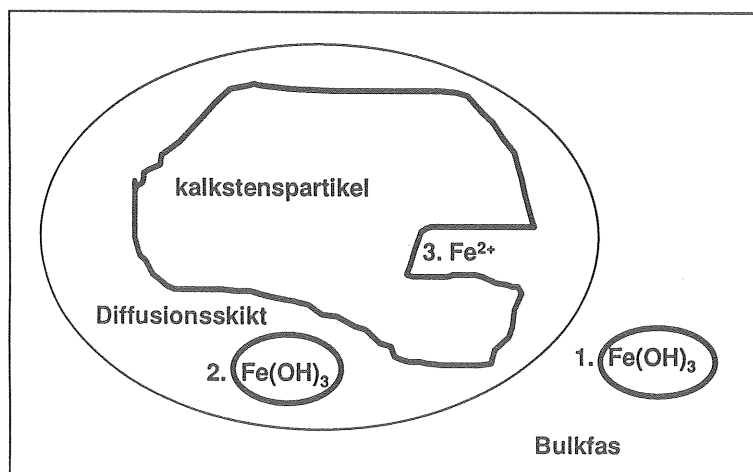
3.2.4 Mekanismer för fastläggning av järn och mangan vid filtrering av vatten

Utifrån de beskrivna förloppen i avsnitt 3.2.3 och kemiska egenskaper för järn och mangan kan man göra vissa antaganden om hur avskiljning och fastläggning av järn och mangan sker i kalkstensmassor respektive halvbrända dolomitmassor.

Följande mekanismer kan vara möjliga:

1. Utfällning i bulkfasen och avskiljning genom filtrering.
2. Utfällning i diffusionsskiktet och avskiljning genom adsorption eller filtrering.
3. Inträngning i det fasta materialets porer och fastläggning i form av joner eller utfällda hydroxider eller oxider.

Förloppen visas schematiskt i figur 3:2. Vilket förlopp som är det dominerande är beroende av vilken metall det gäller, vilken typ av massa som används samt flödes hastigheten genom filtermassan.

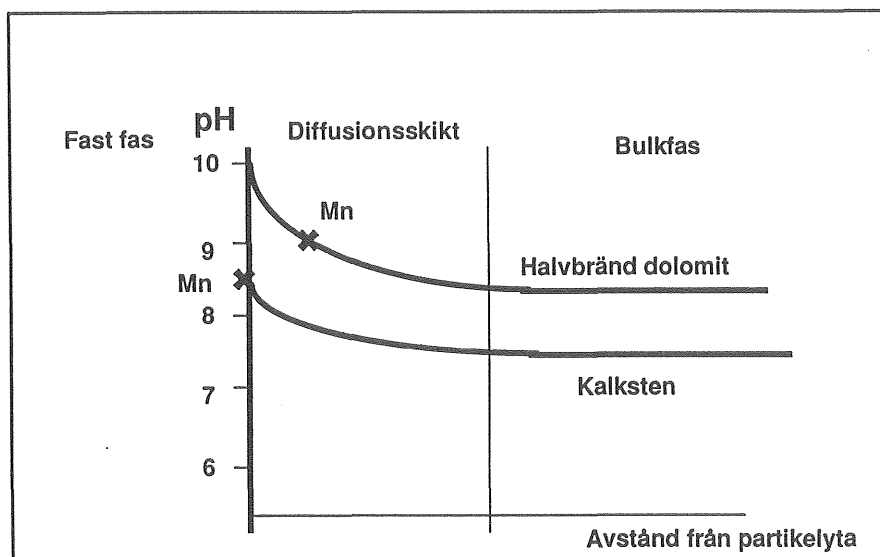


Figur 3:2. Schematisk beskrivning av avskiljningsförlopp och mekanismer 1-3.

Eftersom järn oxideras och fälls ut snabbt vid relativt lågt pH-värde (>6) är det troligt att mekanism nr 1 är den dominerande vid filtrering genom både kalkstens- och halvbrända dolomitmassor. Denna andel avskilt järn bör vara lätt att avlägsna från en filterbädd vid backspolning. En viss andel järn kan också tänkas avskiljas med mekanism 2 och 3. Diametern av en tvåvärd järnjon är ca 1.5 Å varför man kan antaga att en viss mängd järn tränger in i mikroporerna (<20 Å) på filtermaterialet och stannar kvar efter backspolning av massan. Även makroporer (>20 Å) kan troligen hålla kvar järn efter backspolning.

Mangan kräver högre pH-värde (>9) för oxidation och utfällning varför massans förmåga att höja vattnets pH-värde blir avgörande för vilken avskiljningsmekanism som blir dominerande. En massa som snabbt höjer vattnets (bulkfasens) pH-värde till över 9 medför

att mangan kan fällas ut på längre avstånd från den fasta partikelytan än för en massa där pH-gradienten runt kornen är mindre och pH-värdet dessutom ligger på en lägre nivå, se figur 3:3. Detta innebär att mängden mangan/ytenhet massa som är kvar efter backspolning blir högre för kalkstensmassor än halvbrända dolomitmassor. Diffusionsskiktets tjocklek är beroende av flödes hastigheten genom filterbädden. För halvbränd dolomit innebär detta att mangan fälls ut närmare partikelytan vid högre flödes hastighet.



Figur 3:3 Schematisk beskrivning av pH-gradienter för avsyrningsmassor i filterbädd. Punkten där mangan börjar fällas ut eller adsorberas är markerat på gradientlinjerna.

3.3 Katalytiska järn- och manganavskiljningsmassor

Föreliggande avsnitt ger en information om teorin bakom katalytisk oxidation samt de vanligaste järn- och manganavskiljningsmassorna på marknaden. Utförligare beskrivning finns i rapport om Järn- och manganavskiljningsmetoder (Horkeby 1993).

Katalytisk oxidation är en ofta använd process när det gäller att avskilja järn och mangan från vatten. Eftersom några manganoxider har katalytiska egenskaper kan de utnyttjas för katalytisk oxidation. Oxidationsprocessen är en heterogen autokatalytisk process i vilken ett filter används för att avskilja bildad mangandioxid och järnhydroxid.

Principen för katalytisk oxidation är att ett oxidationsmedel tillsätts vattnet som sedan filtreras genom ett filter som innehåller det katalyserande ämnet. Järn och mangan adsorberas på ytan och oxideras. Reaktionen sker snabbt redan vid pH-värden så låga som 6.5. På massan utfällt järn och mangan avlägsnas sedan genom backspolning.

Det finns tre typer av katalytiskt filtermaterial för avskiljning av järn och mangan, Manganese Greensand, Birm och mangandioxid. I följande avsnitt redogöres kort för dessa.

3.3.1 Manganes Greensand

Manganes Greensand är en produkt som erhålls genom behandling av glaukonit. Glaukonit är ett silikatmineral ($(K, (Fe, Mg, Al)_2(Si_4O_{10})(OH)_2)$) som bildar små gröna korn i marina sedimentära bergarter.

Den glaukonitiska grönsanden behandlas med kaliumpermanganat för att bilda ett ytskikt av mangandioxid. Den behandlade grönsanden är ett purpursvart filtermaterial som minskar järn, mangan och vätesulfid till acceptabla nivåer.

Löst järn och mangan oxideras och fälls ut genom kontakt med manganoxider på ytan av Greensandmaterialet. Fällningen filtreras och avlägsnas sedan genom backspolning. Eftersom den oxiderande kapaciteten hos massan förbrukas måste den regenereras med kaliumpermanganat för att förnya ytskiktet.

3.3.2 Birm

Birm är ett granulerat filtermaterial som används för avskiljning av järn och mangan. Den består av lätt silikatmineral med mangandioxidskikt, med en partikeldensitet på 1.5 g/cm^3 och skrymdensitet på mindre än 0.8 kg/dm^3 samt en enhetlig partikelstorlek. Birm är en katalysator och förbrukas därför inte och kräver inga kemikalier för regenerering utan endast regelbunden backspolning och en viss syrehalt på råvattnet. Birms oregelbundna och porösa uppbyggnad maximerar den katalytiska ytan. Birm levereras i två olika kornstorlekar, 0.61 mm (regular) resp. 0.49 mm (fine). Den finare rekommenderas för system där backspolningshastigheten är begränsad (Clack Corporation 1993).

Eftersom Birm är katalytiskt kommer järn och mangan att oxideras så länge manganoxiden är fri mot vattenflödet. Fällningen som bildas flockas. Krafterna som håller ihop flocken är ganska svaga och högt flöde eller tryckfall kan tvinga flocken genom filtret. Backspolning bör därför ske innan tryckfallet blir för stort.

3.3.3 Mangandioxid

Mangandioxid är ett filtermaterial som produceras från ett mineral speciellt utvalt för dess katalytiska aktivitet och med en kornstorlek mellan 0.355 och 0.850 mm. Denna storlek är vald med hänsyn till olika specifik vikt hos mangandioxid och silikatsand. Mangandioxiden placeras ovanpå sandbädden och backspolas tills materialen är fullkomligt blandade. Detta är viktigt för att vattnet skall komma i kontakt med så mycket mangandioxid som möjligt och för så lång tid som möjligt. Vid blandning av sand och mangandioxid erhålls efter en tid en mangan-avskiljning även på sandkornen, pga ett skikt av MnO_2 som bildas på sandkornen vid drift.

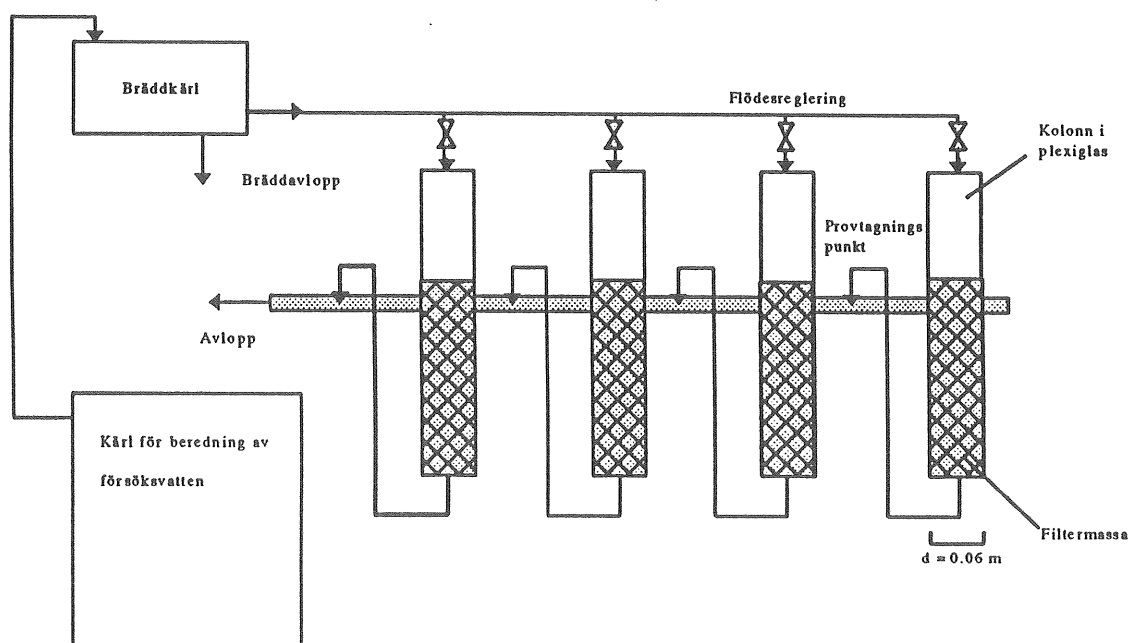
Vattnet som ska behandlas bör luftas till 60% syremättnadsgrad. Vanligt för ett vatten med $Fe \leq 1.5 \text{ mg/l}$ och $Mn \leq 0.5 \text{ mg/l}$ är 20% MnO_2 och 80% sand samt en uppehållstid på 12 minuter.

4. UNDERSÖKNINGAR

Avsyrningsmassor och katalytiska massor studerades i filterkolonner i pilotskala. Avsyrningsmassorna studerades dessutom i bägarförsök i labbskala.

4.1 Försöksanläggning

Undersökningen utfördes i VA-tekniks försöksanläggning vid Göteborgs vattenreningsverk, Lackarebäck. Massornas egenskaper studerades i tio stycken parallellkopplade plexiglaskolonner, där vattnet passerar bädden nedströms eller uppströms, figur 4:1.



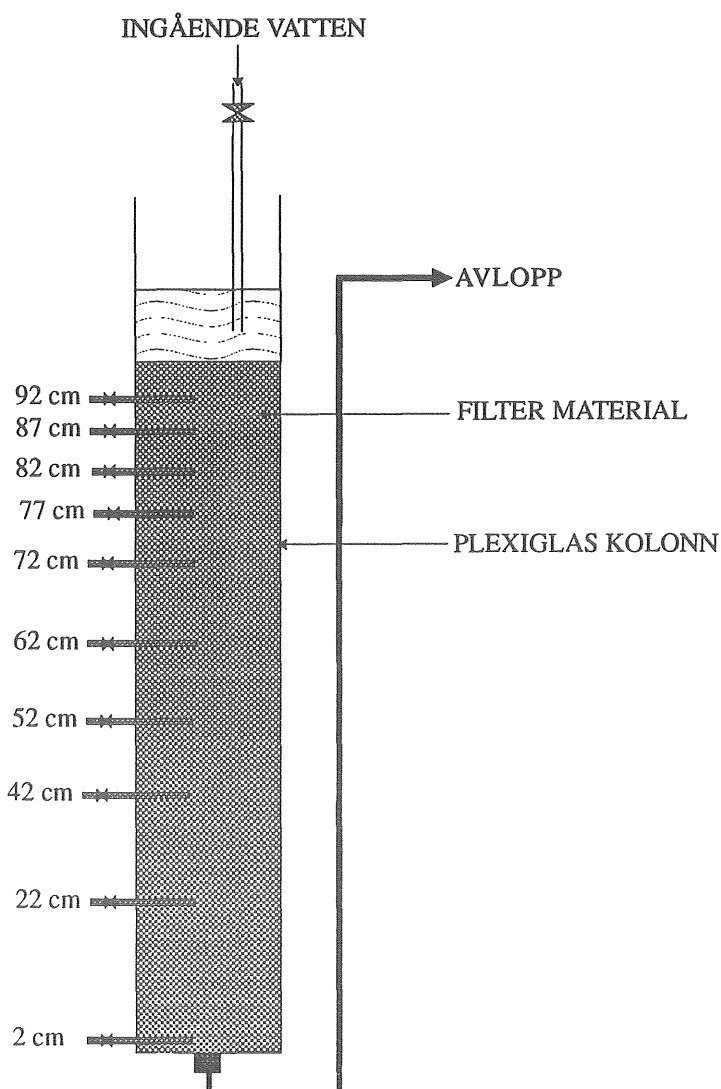
Figur 4:1. Principskiss av försöksuppställning

Vattnet som ska filtreras leds via flödesregleringsventiler till kolonnerna. Då vattnet filtreras nedströms genom bädden leds utloppet från kolonnerna via en plastslang till avlopp på en höjd ovanför bäddytan för att inte filtermassan ska bli torr vid eventuell vattenstopp. Filtermassan i kolonnerna hålls kvar med en botten försedd med en dysa som endast släpper igenom filterat vatten. Vid uppströmsfiltrering monteras en topp på kolonnen, från vilken vattnet leds till avlopp. Backspolning av kolonnerna skedde på samma sätt som vid uppströmsfiltrering men med högre flöde.

4.1.1 Filterdimensionering

Försökskolonnerna som var tillverkade av plexiglasrör hade en invändig diameter på 6 cm och en höjd på 2 m. Kolonnerna packades med massa till ca 80 cm bäddhöjd. En av kolonnerna var tillverkad med provtagningsrör på olika bäddhöjder, se figur 4:2. Vattnet filtrerades kontinuerligt genom filterbädden med olika flödes hastighet, som varierade mellan ca 0.1-1 l/min. Tabell 4:1 visar motsvarande flöde i ett konventionellt filter avsett för ett privat hushåll. Dessutom anges den skenbara, beräknade uppehållstiden, T.

$$T = \frac{\text{bäddvolym [l]}}{\text{flödes hastighet [l/min]}}$$



Figur 4:2 Principskiss på kolonn med provtagningspunkter på olika bäddhöjder.

Tabell 4:1 Flöden och uppehållstider för försöksfiltren och ett konventionellt filter.
 Konventionellt filter: $\varnothing = 0.3 \text{ m}$ ($A = 0.071 \text{ m}^2$)
 Försöksfilter: $\varnothing = 0.06 \text{ m}$ ($A = 0.0028 \text{ m}^2$)

Konventionellt filter Flöde		Uppehållstid [min]	Försöksfilter Flöde	
[l/min]	[m/h]		[l/min]	[m/h]
3	2.5	h=0.8 m 19.0	0.12	2.5
12	10.1	4.5	0.47	10.1
24	20.3	2.4	0.95	20.3

Normaltappning i ett hushåll är ca 12 l/min, medan 24 l/min motsvarar störttappning.

4.2 Undersökta vattentyper

Avsyrningsförloppet vid användning av filtermassor är mycket beroende av råvattnets sammansättning (Horkeby 1992). Därför studerades olika vattentyper, se tabell 4:2 och 4:3, ett mycket mjukt och ett hårdare vatten. Järn- och manganhalten i råvattnet varierade från 0 till 2 respektive 0 till 0.5 mg/l vid undersökning av avsyrningsmassor samt 0 till 2 respektive 0 till 5 mg/l vid undersökning av katalytiska massor.

Det mjuka vattnet togs direkt efter snabbfiltrering från vattenverkets reade vatten innan detta kloreras och slut-pH-justeras. Vattnet pumpades från verkets anläggning till ett blandningskar på 2000 l i försökshallen. Efter att vattnet pH-justerats till $\text{pH} < 6.0$ med HCl doserades olika mängder järn och/eller mangan. Det hårdare vattnet erhöles genom dosering av $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 och CO_2 till det mjuka vattnet. Justeringen av pH-värdet till < 6 gjordes för att inte doserat järn skulle fälla ut före filterkolonnerna.

Dessutom kördes försök med vatten som innehöll en viss halt organiskt material. Till dessa försök användes Lackarebäcksvverkets inkommande råvatten, från Delsjöarna. Till detta råvatten, som är mycket mjukt doserades järn och mangan och justerades till $\text{pH} < 6$. Dessutom kördes försök där hårdheten på vattnet ökats enligt ovan.

Tabell 4:2 Ungefärlig sammansättning på de vattentyper som studerats vid undersökning av avsyrningsmassor

Vattentyp	pH	HCO ₃ ⁻ [mg/l]	Total- hårdhet [mgCa/l]	Fe [mg/l]	Mn [mg/l]	TOC [mg/l]
Mjukt vatten	<6	ca 9	ca 17	0-2	0-0.5	ca 2
Hårt vatten	<6	ca 40	ca 35	0-2	0-0.5	ca 2
Mjukt vatten med org.mat.	<6	<0.5	ca 12	2	0.5	ca 4
Hårt vatten med org.mat.	<6	35-40	ca 30	2	0.5	4-4.5

Tabell 4:3 Ungefärlig sammansättning på de vattentyper som studerats vid undersökning av katalytiska massor

Vattentyp	pH	HCO ₃ ⁻ [mg/l]	Total- hårdhet [mgCa/l]	Fe [mg/l]	Mn [mg/l]	TOC [mg/l]
Mjukt vatten	6-7	ca 9	ca 17	ca 1	1-5	ca 2
Hårt vatten	6.2	45	42	<0.03	1.5	ca 2
Mjukt vatten med org.mat.	6-7	16	13	<0.03, 1.8	0.7-1.7	4.5

4.3 Undersökta avsyrningsmassor

De avsyrningsmassor som har studerats i föreliggande undersökning har valts så att de på marknaden vanligaste kalkstens- resp. halvbrända dolomitmassorna är representerade, se tabell 4:4. Kornstorleken har bestämts tidigare med siktanalys (Horkeby 1992). Massornas specifika vikt bestämdes med pyknometer.

Tabell 4:4 Undersökta avsyrningsmassor

Massa	Typ	Kornstorlek [mm]	Specifik vikt [g/cm ³]
Hydrokarbonat Weiss, Weissjura-ε	Kalksten	1.0-2.0	2.8
Hydrolit Ca	Kalksten	1.0-5.0	2.4
Magno Dol KI	Halvbränd dolomit	0.5-2.5	2.8
Redolit	Halvbränd dolomit	1.0-3.0	2.8
Akdolit Gran 0 Akdolit Gran I	Halvbränd dolomit	0.5-1.2 0.5-2.5	2.6

4.4 Undersökta katalytiska massor

De i avsnitt 3.3 beskrivna massorna Manganese Greensand, Birm och Mangandioxid undersöktes med avseende på förmåga att avskilja järn och mangan vid varierande drifttid, flöde och vattenkvalitet. Tabell 4:5 visar kornstorlek och specifik vikt för respektive massa. Värderna på partikelstorlek har hämtats från produktinformation och specifik vikt bestämdes med pyknometeranalys.

Tabell 4:5 Undersökta katalytiska massor

Massa	Kornstorlek [mm]	Specifik vikt [g/cm ³]
Manganese Greensand	0.3-0.35	2.8
Birm	0.49, 0.61	1.5
Mangandioxid	0.355-0.850	4.3

4.5 Backspolning av filterbädden

4.5.1 Avsyrningsmassa

Filterbädden måste backspolas regelbundet för att avsyningen ska bli så effektiv som möjligt och för att ta bort eventuellt avsatt järn och mangan. Risken för sammankittning av halvbrända dolomitmassor minskas också vid regelbunden backspolning. Det är också

mycket viktigt att backspola vid påfyllning av ny massa för att få bort alltför finkornigt material.

Vid backspolningen kopplades spolvatten till utloppet från kolonnerna och på toppen av plexiglasröret sattes ett lock med en slang för utlopp av spolvatten. Som spolvatten användes samma vatten från verket som vid försöken men utan pH-justering eller järn- och mangandosering. Detta vatten har ett pH-värde på ca 7 och en järn- och manganhalt som är mycket låg ($\text{Fe} < 0.03 \text{ mg/l}$, $\text{Mn} < 0.03 \text{ mg/l}$). Flödet på spolvattnet justerades så att bädden expanderade med 30-40 % av ursprunglig bäddhöjd. Spolningen utfördes under 15 minuter.

Provtagning gjordes vid två tidpunkter på det utgående backspolningsvattnet. Under de första tre minuterna av backspolningen samlades vattnet upp, härur togs prov för analys av järn och mangan. Efter 15 minuter togs ytterligare ett prov direkt på utgående backspolningsvatten. Provtagningen kompletterades vid några försök med prov vid 3 minuter direkt på utgående spolvatten. Utifrån dessa resultat gjordes sedan en massbalans på avskilt och backspolat järn och mangan.

4.5.2 Katalytisk massa

Katalytiska massor måste också backspolas regelbundet för att avlägsna utfällt järn och mangan. Backspolningen utfördes antingen på samma sätt som för avsyrningsmassor med vatten direkt från verket eller med järn och/eller mangandoserat råvatten. Flödet justerades så att en expansion på ca 50% av bädden erhöles. Spolningstiden var ca 15 minuter. Vid några tillfällen togs prov på backspolningsvattnet. Beräkning av massbalans är dock inte motiverad i detta fall eftersom en viss mängd av massan följer med vid backspolning vilket påverkar järn- och mangankoncentrationen på spolvattnet.

4.6 Provtagning och analys

4.6.1 Filtreringsförsök med avsyrningsmassa

Provtagning för analys gjordes på vattnet före och efter filterkolonnerna. Från en kolonn togs dessutom prov ut vid olika bäddhöjder. Denna kolonn kördes vid några tillfällen även uppströms. Flödesinställningen till kolonnerna gjordes med vatten direkt från verket utan pH-justering samt järn- och mangandosering. Provtagningen utfördes sedan vid olika tider räknat från tiden då det järn- och manganhaltiga vattnet kopplades på. Försöket pågick från 2 timmar upp till 2 dygn. Vid varje provtagningstillfälle mättes aktuellt flöde genom att mäta utgående vattenvolym från respektive kolonn, l/min. Tabell 4:6 visar vilka analyser som utfördes och vilka metoder som användes.

Tabell 4:6 Analyser utförda på råvatten respektive filtrerat vatten.
 x Regelbunden analys
 (x) Stickprovsanalys
 Organiskt material analyserades på vatten som blandats med ytvatten

Analys	Råvatten	Filtrerat vatten	Metod
pH	x	x	SS 028122
Alkalinitet	x	x	SS 028139
Totalhårdhet	x	x	SS 028121
Järn	x	x	SS 028152
Mangan	x	x	SS 028152
Fri kolsyra	(x)		Standard methods (1989)
Temperatur	x		
Syre	(x)		WTW, OXI 91
Org.material, TOC	x	x	Shimadzu 5000 TOC-analysator

4.6.2 Filtreringsförsök med katalytisk massa

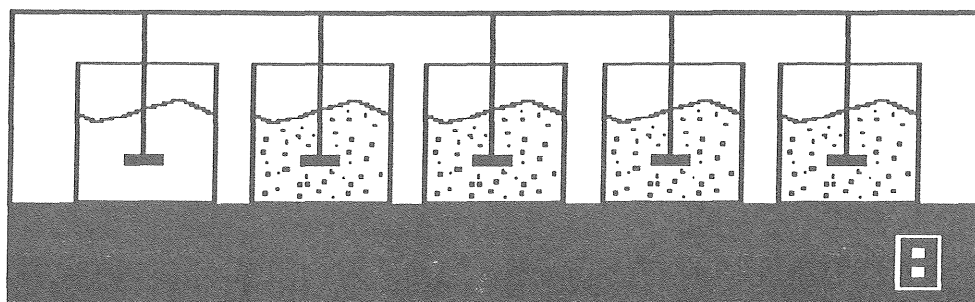
Provtagning för analys gjordes på vattnet före och efter filtrering genom kolonnerna. Provtagning gjordes vid olika tidpunkter under pågående filtrering. Flödet mättes också vid flera tillfällen under filtreringsperioden. Försöken pågick från 2 timmar upp till 1 dygn. Tabell 4:7 visar vilka analyser som utfördes.

Tabell 4:7 Analyser utförda på råvatten respektive filtrerat vatten.
 x Regelbunden analys
 (x) Stickprovsanalys

Analys	Råvatten	Filtrerat vatten	Metod
pH	x	x	SS 028122
Alkalinitet	(x)	(x)	SS 028139
Totalhårdhet	(x)	(x)	SS 028121
Järn	x	x	SS 028152
Mangan	x	x	SS 028152
Temperatur	(x)		
Syre	(x)		WTW, OXI 91
Org.material,TOC	(x)	(x)	Shimadzu 5000 TOC-analysator

4.7 Bägärförsök

Parallellt med kolonnförsöken kördes även bägärförsök i labbskala. Försöken utfördes i 1-liters glasbägare. Olika mängder avsyrningsmassa, 0.1-20 g, sattes till vatten innehållande olika mängder järn och mangan. De olika vatten som användes vid försöken var snabbfiltrat från Lackarebäck respektive råvatten till Lackarebäck (Delsjövatten). På uttagna prov bestämdes pH, järn- och manganhalt vid olika tidpunkter. Försöksuppställning framgår av figur 4:3, en omrörarpanel där vatten-massablandningen kunde omröras med bestämd hastighet under en given tid. En av bägarna användes som nollprov och behandlades som övriga bägare men utan massa.



Figur 4:3 Försöksuppställning över bägärförsöken.

5. POROSITETSANALYS PÅ AVSYRNINGSMASSOR

Effekten på surt, järn- och manganhaltigt vatten som filtreras genom avsyrningsmassor påverkats som tidigare visats av massans kemiska sammansättning (Hörkeby 1992). Men resultatet påverkas dessutom av massakornens struktur och uppbyggnad. För att närmare belysa detta samband har porositetsanalyser utförts på de olika avsyrningsmassor som använts vid försöken. Dessutom gjordes porositetsanalys på respektive massatyp efter några filtreringsförsök med järn- och manganhaltigt vatten, se avsnitt 6.1.1.2. Porositetsbestämningarna utfördes genom att använda flytande kväve och mätning av adsorberad volym (Lowell och Shields 1991). Analyserna utfördes vid institutionen för Kemisk Apparatteknik på Chalmers tekniska högskola med analysinstrumentet Micrometer ASAP 2000.

5.1 Teoretisk bakgrund och analysmetod

En partikels verkliga yta är alltid större än den teoretiska ytan beräknad ur geometriska samband. Detta beror inte bara på atom- eller molekyllärorbitaler på ytan utan även pga av tomrum, ojämnheter, porer och andra oregelbundenheter.

Genom att svepa in en partikel i en adsorberad film med en gas kan man ta reda på partikelns egenskaper såsom ojämnheter, makro- och mikroporer. Viktsmängden gas, W , som adsorberas på en fast yta är en funktion av tryck, P , och temperatur för en given gas och givet fast ämne. Vid konstant temperatur erhålles adsorptionsisotermer då W plottas mot P .

Det finns två typer av adsorption, kemisk och fysikalisk. Kemisk adsorption uppkommer genom starka kemiska bindningar och sägs vara irreversibel medan den fysikaliska adsorptionen är reversibel.

Det finns enligt Brunauer, Deming, Deming och Teller fem olika adsorptionsisotermer, (Lowell och Shields 1991) se figur 5:1. Varje isoterm visar ett speciellt förhållande.

Typ I isotermen uppträder när adsorptionen begränsas av ett fåtal molekylära lager. Detta förhållande uppträder vid kemisk adsorption där det asymmetriska närmandet mot ett gränsvärde visar att alla platser för kemisk adsorption på ytan är ockuperade. Vid fysikalisk adsorption visar typ I att det är ett material med mikroporer vars porstorlek begränsas av ett fåtal molekylärdiametrar hos gasen och att den exponerade ytan består av nästan uteslutande mikroporer som fyllts med adsorbat och endast lite övrig yta för ytterligare adsorption.

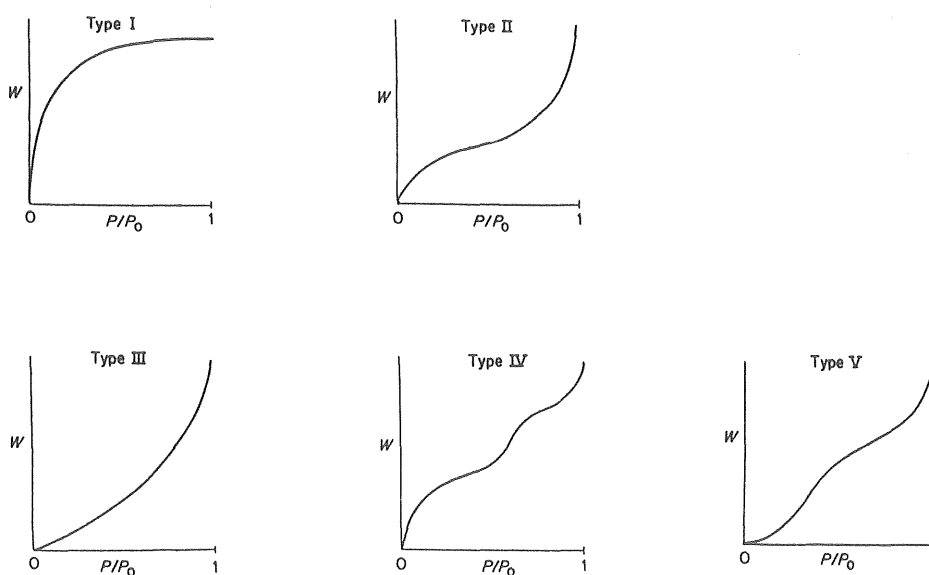
Typ II isotermen uppträder vid adsorption på material utan porer eller då por diametern är större än mikroporer. Inflektionspunkten eller "knäet" på isotermen uppträder vanligtvis då det första monolagret är så gott som fullständigt och vid ökande relativt tryck bildas

ytterligare mättade lager.

Typ III isotermer karakteriseras principiellt av förhållandet då adsorbatets förmåga att adsorberas till ett redan bildat monolager är större än att adsorberas på adsorbenten.

Typ IV isotermer uppträder då adsorbentens porer är i området 15-1000Å. Lutningens ökning vid högre tryckökning indikerar ett ökat upptag av adsorbat när porerna fylls.

Typ V isotermer är resultatet av ett förhållande mellan adsorbat och adsorbent enligt typ III och med porer i samma storleksordning som för typ IV.



Figur 5:1. Olika typer av adsorptionsisotermer där W plottas mot relativa trycket P/P_0 (Lowell och Shields 1991)

Vanligt vid porositetsanalys är att beskriva både adsorptions- och desorptionsisotermerna. Enligt de Boer (Lowell och Shields 1991) finns det fem typer av hysteresförlopp som korreleras till olika porutformning. Figur 5:2 visar utseendet på de fem olika typerna.

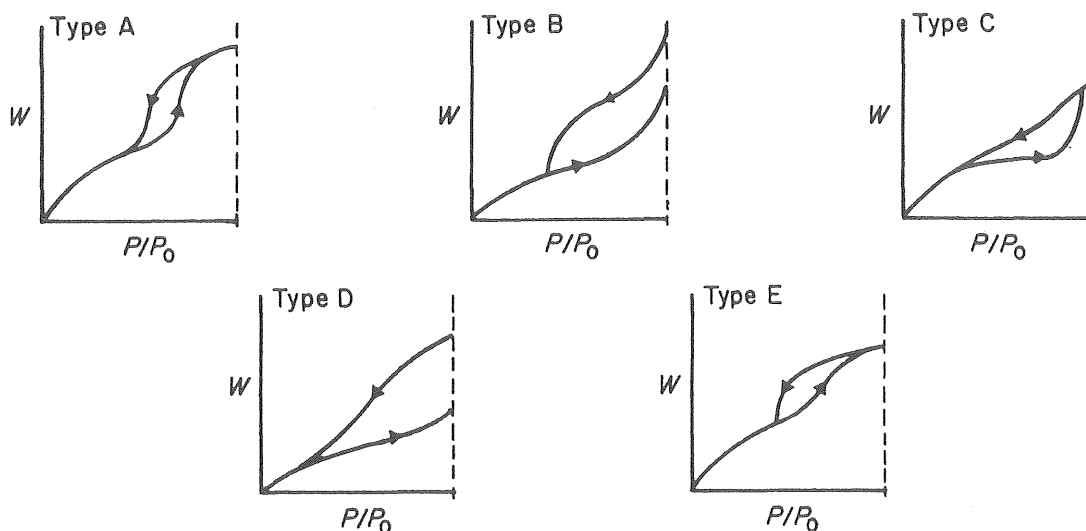
Typ A är exempel på cylindriska porer som är öppna i båda ändar.

Typ B förknippas med springformade porer och utrymmen mellan parallella skivor.

Typ C erhålles vid blandning av avsmalnande eller kilformiga porer med öppna ändar.

Typ D bildas också vid avsmalnande eller kilformiga porer men med smal hals vid en eller båda ändar.

Typ E är resultatet av "botten-hals"-porer. Vid porer med detta utseende kommer desorptionen att fördröjas tills förångning erhålls i den smala halsen.



Figur 5:2 Fem olika typer av hystereskurvor enligt de Boer (Lowell och Shields 1991).

Vid föreliggande undersökning bestämdes masspartiklarnas yta och mikroporarea med en metod där man använder kväve som adsorbat. Ytan beräknades enligt BET ekvationen för ytarea enligt nedan.

$$\frac{1}{W[(P/P_0)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \frac{P}{P_0} \quad (5-1)$$

Vid bestämning av ytarea med BET teorin plottas $1/(W[P/P_0 - 1])$ mot P/P_0 vilket ger en rät linje vanligtvis i området $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$, se figur 5:3.

Lutningen, s , och interceptet, i , är:

$$s = (C-1)/(W_m C) \quad (5-2)$$

$$i = 1/(W_m C) \quad \text{vilket ger} \quad (5-3)$$

$$W_m = 1/(s+i) \quad (5-4)$$

där C =BET konstant

W_m =vikt av monolager

Totala ytarean kan beräknas med ekvationen:

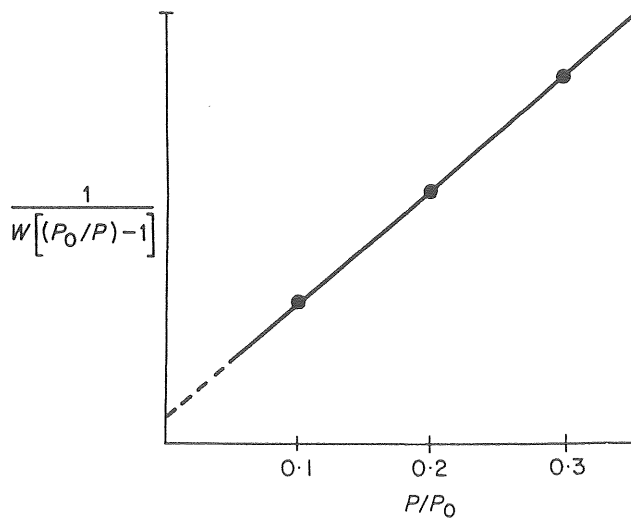
$$S_t = (W_m NA) / M \quad (5-5)$$

där N = Avogadros tal ($6.02 \cdot 10^{23}$)

A = Adsorbatets genomsnittsyta (kväve 16.2Å)

M = Molekylvikten

Specifika ytan fås genom att dividera S_t med provets vikt.



Figur 5:3 Typisk BET-plot (Lowell och Shields 1991)

Vid adsorptionsmätningar för att bestämma porstorlek och porstorleksfördelning används Kelvins ekvation

$$\ln(P/P_0) = -(2\gamma v) / (rRT) \cos\theta \quad (5-6)$$

där P är jämviktstrycket för vätskan i en por med diametern r och P_0 är jämviktstrycket för samma vätska på en plan yta. Termerna γ och v är ytspänning och molvolym för vätskan medan θ är kontaktvinkeln med vilken vätskan möter porväggen, se figur 5:4.

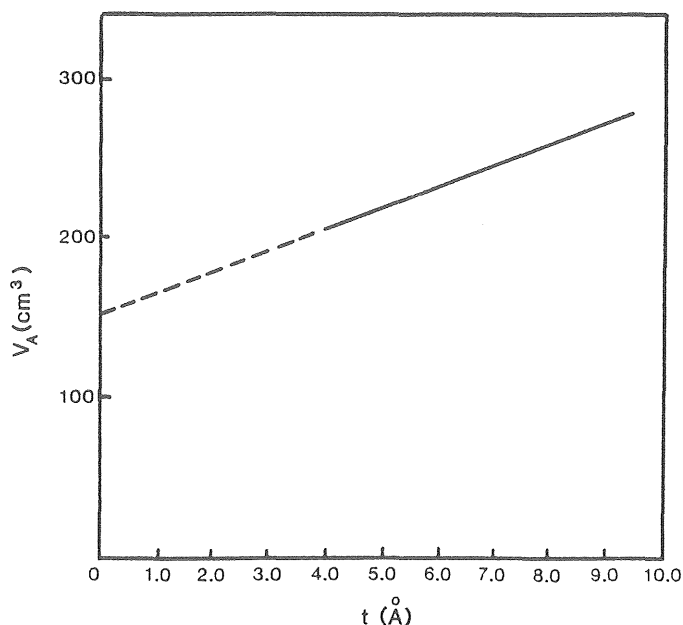


Figur 5:4 Vinkeln θ mellan vätska och porvägg (Lowell och Shields 1991).

Enligt definition (Lowell och Shields 1991) är porer med diametern mindre än 20Å karakteriserade som mikroporer. Porer mellan 20 och 500Å kallas mesoporer och porer över 500Å kallas makroporer. Mikroporvolym och mikroporyta har bestämts med t-metoden enligt den empiriska ekvationen:

$$t(\text{Å}) = [13.99 / (\log P_o / P + 0.034)]^{0.5} \quad (5-7)$$

Beräkning av t från ekvationen innefattar antagande om hexagonal tätpackning, dvs att tjockleken av ett enkelt molekyllager av kväve är 3.54 Å. Den beräknade statistiska tjockleken vid olika relativa tryck används sedan för att plotta en t-kurva, där adsorberad volym gas visas som funktion av t. Lutningen på linjen ger ett värde på den totala ytan och skärningen med x-axeln ger mikroporvolymen enligt figur 5:5.



Figur 5:5 Exempel på en t-kurva ur vilken totala ytan och mikroporvolymen kan tas fram (Lowell och Shields 1991).

5.2 Resultat - porositet

Nedan redovisas resultat från porositetsmätningar för respektive avstyrningsmassa. För varje massa visas adsorptionsisotermen där adsorberad gasvolym plottats mot relativa trycket P/P_0 . I diagrammen framgår även desorptionsisotermerna för respektive ämne. Ytarea hos massapartiklarna, exklusive porarean, är försumbar i jämförelse med mikro- och makroporarean.

5.2.1 Hydrokarbonat

Hydrokarbonat har ytterst lite porer (17-3000Å), vilket framgår av utseendet på kurvan där adsorberad volym anges som funktion av relativt tryck. Figur 5:6 visar adsorptions- och desorptionsisotermen.

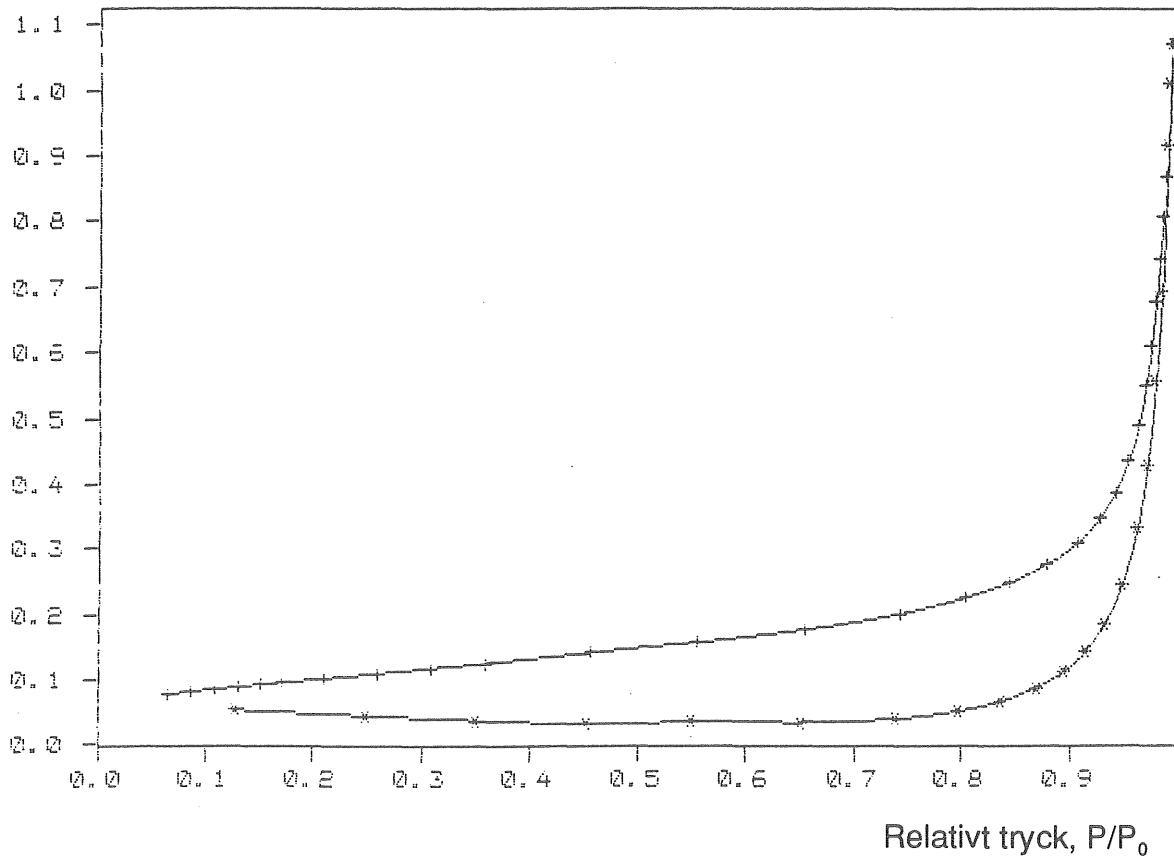
Makroporarea: 0.38 m²/g

Mikroporarea: 0.01 m²/g

Makroporvolym: 0.0014 cm³/g

Mikroporvolym: 0.000001 cm³/g

Adsorberad gas [cm³/g]



Figur 5:6

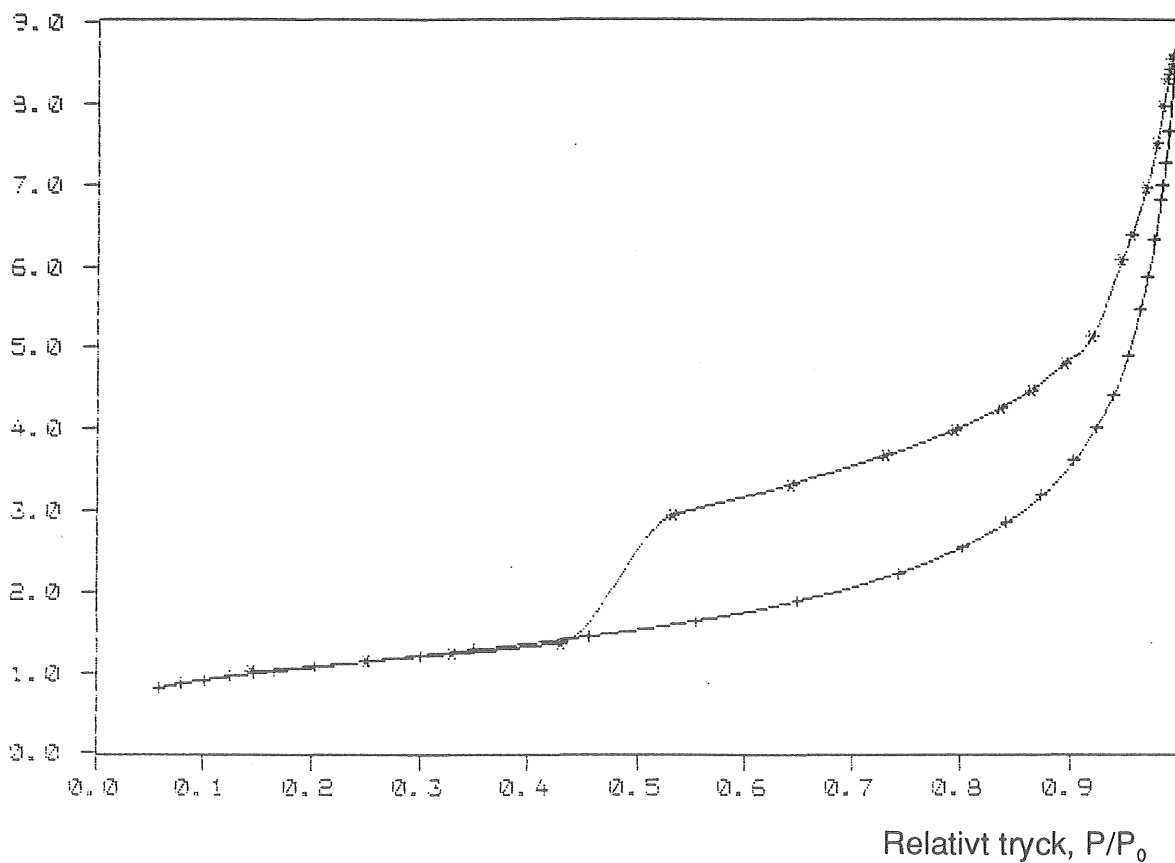
Adsorptions- och desorptionsisoterm för Hydrokarbonat
+ adsorption * desorption

5.2.2 Hydrolit Ca

Kurvan med volym adsorberat som funktion av relativt tryck, se figur 5:7, visar en hystereseffekt enligt Typ B. Komplexerat utseende med spring-formade porer och utrymmen mellan parallella skivor.

Makroporarea: 3.89 m²/g
Mikroporarea: 0.15 m²/g
Makroporvolym: 0.0120 cm³/g
Mikroporvolym: 0.000027 cm³/g

Adsorberad gas [cm³/g]



Figur 5:7 Adsorptions- och desorptionsisoterm för Hydrolit Ca.
+ adsorption * desorption

5.2.3 Redolit

Utseendet på isotermer, figur 5:8, visar att det är blandning av avsmalnande eller kilformade porer som är öppna i båda ändar.

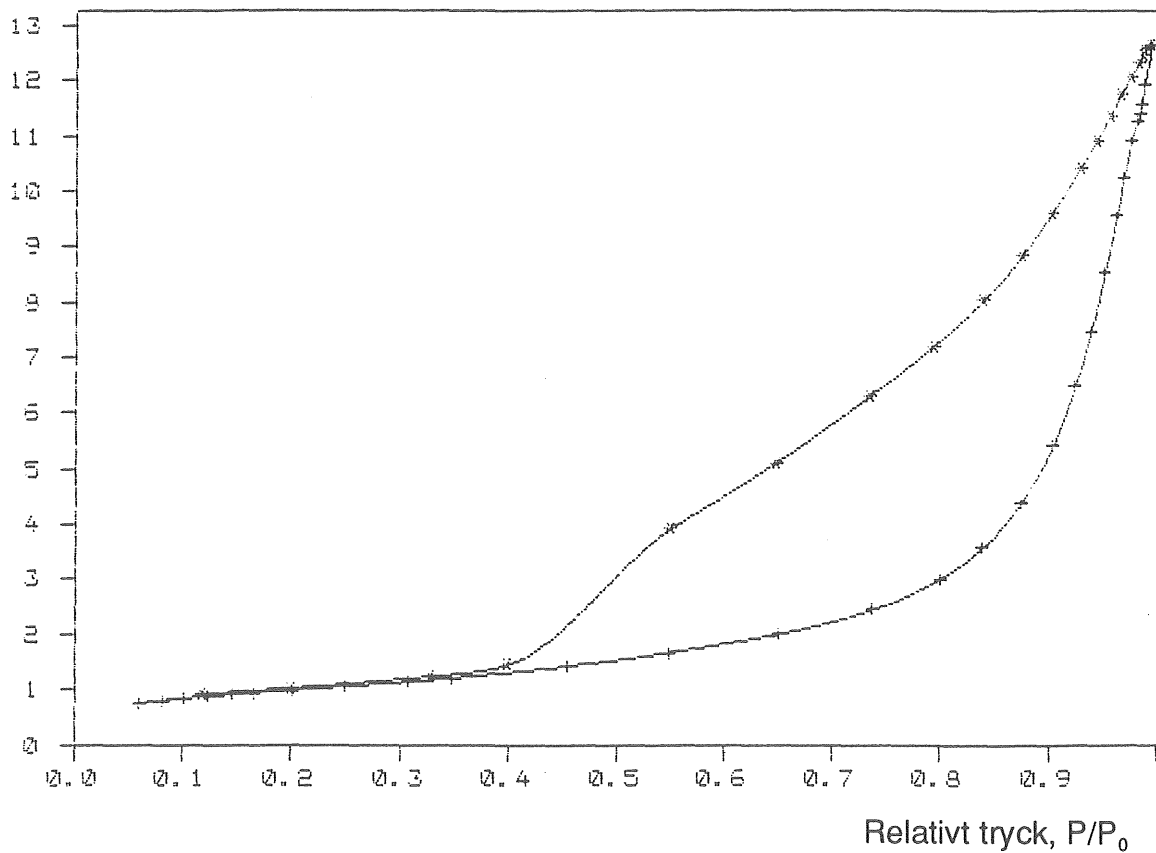
Makroporarea: 4.43 m²/g

Mikroporarea: 0.26 m²/g

Makroporvolym: 0.0185 cm³/g

Mikroporvolym: 0.000075 cm³/g

Adsorberad gas [cm³/g]



Figur 5:8

Adsorptions- och desorptionsisoterm för Redolit.
+ adsorption * desorption

5.2.4 Magno Dol KI

Från utseendet på isotermer, figur 5:9, kan man dra slutsatsen att det är blandning av avsmalnande eller kilformade porer som är öppna i båda ändar och med en viss antydning om mikroporer eftersom kurvorna ej sammanfaller helt vid $P/P_0 < 0.3$.

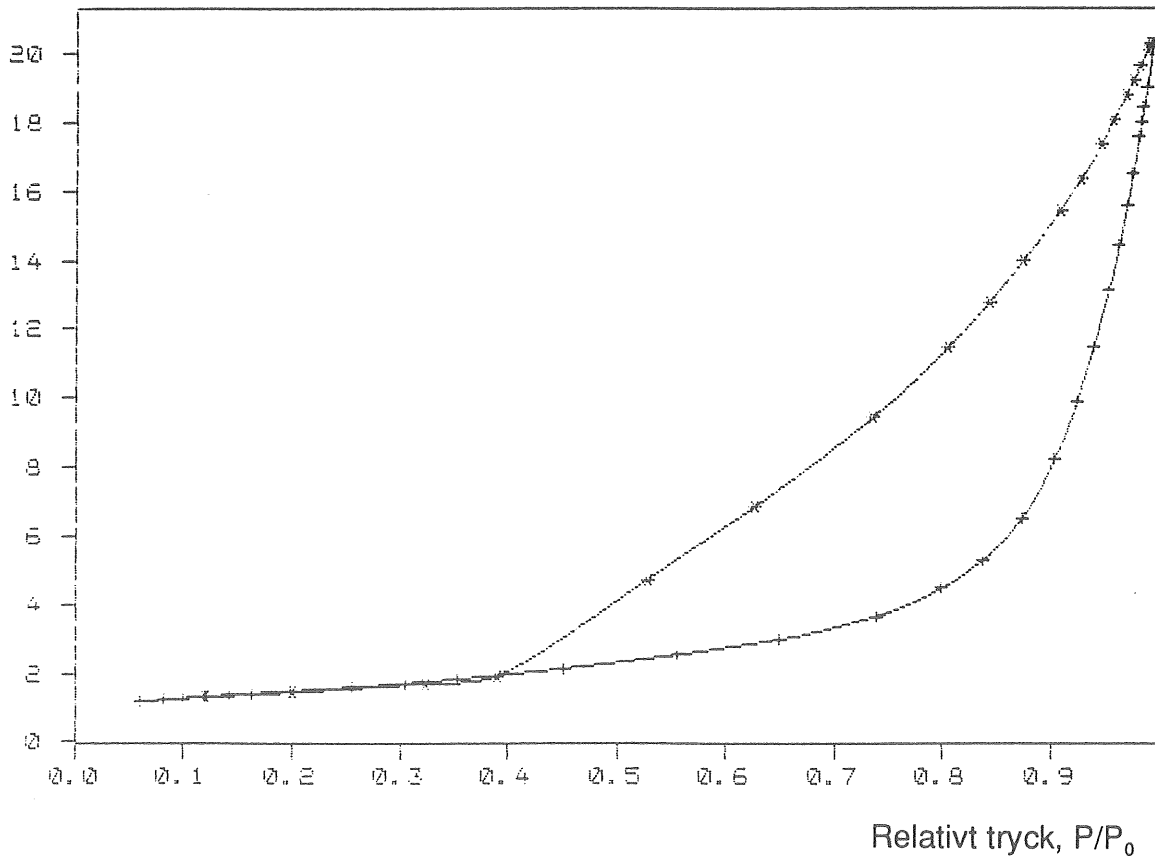
Makroporarea: $6.71 \text{ m}^2/\text{g}$

Mikroporarea: $0.69 \text{ m}^2/\text{g}$

Makroporvolym: $0.0295 \text{ cm}^3/\text{g}$

Mikroporvolym: $0.000264 \text{ cm}^3/\text{g}$

Adsorberad gas [cm^3/g]



Figur 5:9

Adsorptions- och desorptionsisoterm för Magno Dol KI.
+ adsorption * desorption

5.2.5 Akdolit Gran I

Utseendet på isotermen, figur 5:10, tyder på cylindriska porer öppna i båda ändrar.

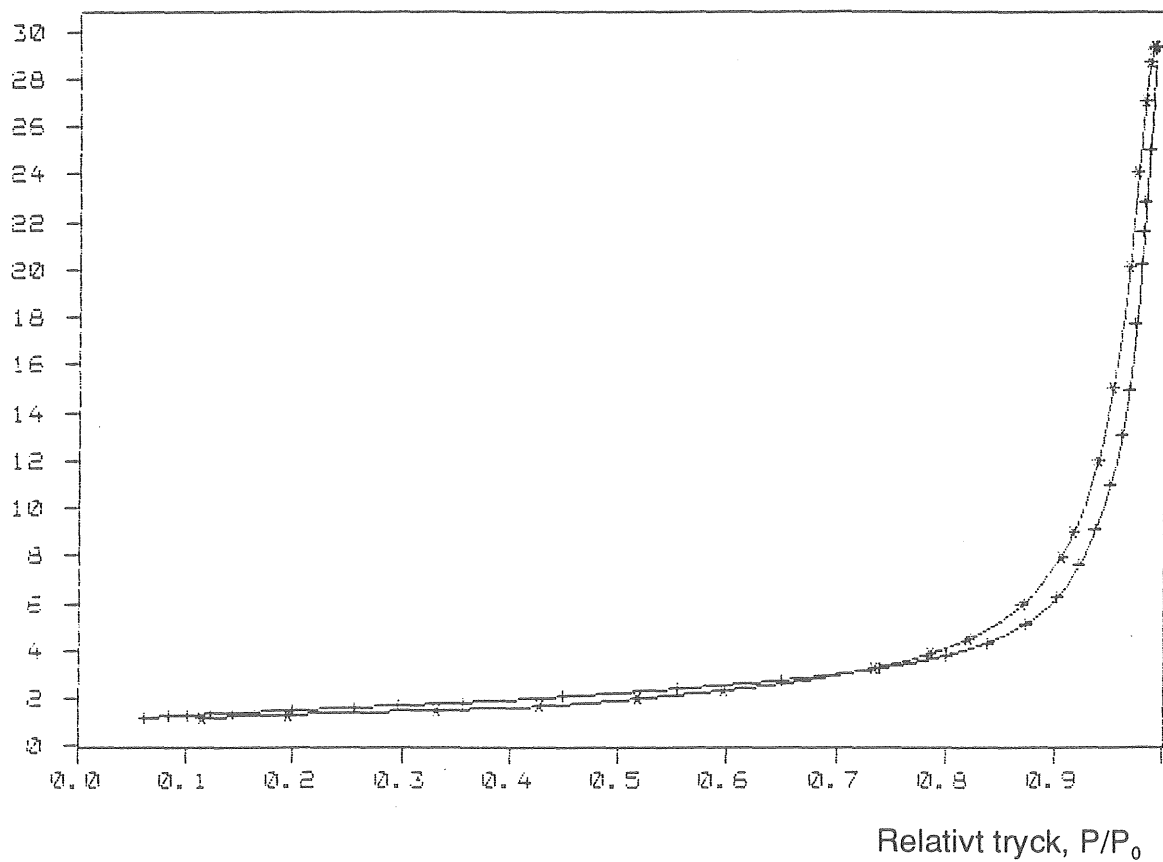
Makroporarea: 5.97 m²/g

Mikroporarea: 0.71 m²/g

Mikroporvolym: 0.0387 cm³/g

Mikroporvolym: 0.000296 cm³/g

Adsorberad gas [cm³/g]



Figur 5:10

Adsorptions- och desorptionsisoterm för Akdolit Gran I.
+ adsorption * desorption

6. FÖRSÖKSRESULTAT : AVSYRNINGSMASSOR

Nedan redovisas försöksresultaten från kolonnförsöken i tre olika avsnitt där massans förmåga att höja vattnets pH-värde i närvaro av järn- och manganhaltiga vatten behandlas för sig eftersom pH-höjning är den huvudsakliga anledningen till användning av avsyrningsmassor. I andra stycket beskrivs massornas förmåga att avskilja järn och mangan. Slutligen redovisas i tredje avsnittet för hur massan återställs efter backspolning. Resultaten från bägarförsöken redovisas i separat avsnitt.

6.1 Höjning av pH-värde

Massornas förmåga att höja vattnets pH-värde studerades med vatten som innehöll järn eller mangan samt i vissa fall både järn och mangan. Resultaten jämfördes med massornas pH-höjande effekt på vatten utan järn och mangan.

Vid filtrering av järnhaltigt mjukt vatten kördes försök med två olika järnhalter, 0.5 resp. 2.0 mg/l. Analysresultaten med den låga halten var dock mycket osäkra, pga värden nära analysmetodens detektionsgräns, varför endast försöksresultat med 2 mg/l redovisas.

För att undvika utfällning av trevärt järn i vattnet före filtrering genom kolonnerna justerades vattnets pH-värde till <6.0 med saltsyra. Därefter doserades järnsulfat och/eller mangansulfat till vattnet i ett blandningskar på 2000 l. Vattnet pumpades därifrån till kolonnerna och flödet justerades med flödesregleringsventiler. Det visade sig dock vara svårt att hålla konstant flöde under en längre period, ca 1 dygn, pga att temperaturen och därmed viskositeten på vattnet ändrades. Dessutom bildades vid några tillfällen kanaler i massorna p.g.a. syre som frigjorts från vattnet vid ökande temperatur.

För att jämföra massors avsyrningsegenskaper kördes ett försök med mjukt vatten utan järn och mangan när undersökningen startade. Samma försök kördes sedan efter att filtreringsförsöket, med mjukt, järn- och manganhaltigt vatten samt järn- och manganhaltigt vatten med organiskt material, avslutats. Under försöksperioden filtrerades ungefär 500 liter vatten genom varje försökskolonn. Detta motsvarar för ett konventionellt filter 25 m³ vatten och en drifttid på ca 2-3 månader.

Vid försöken erhöles en sämre pH-höjande förmåga efter en tids filtrering av järn- och manganhaltigt vatten för alla massor utom Hydrokarbonat, se tabell 6:1. Resultatet visade att Hydrolit Ca och Magno Dol ger 0.2-0.3 enheter lägre pH-värde än vid filtrering av vatten utan järn och mangan. För Redolit och Akdolit Gran skiljer resultatet mer än 3 resp 2.5 pH-enheter. Men detta beror även på att massorna har åldrats vilket inverkar på resultatet. Efter korrigerig av detta framgår att filtrering av järn- och manganhaltigt vatten medför en minskad pH-höjning på 1-1.5 pH-enheter. Vid filtrering av hårt järn- och manganhaltigt vatten erhöles ungefär samma förhållande som för mjukt vatten med Hydrokarbonat och Hydrolit Ca. De halvbrända dolomitmassorna ger emellertid ännu sämre höjning av pH-

värdet jämfört med filtrering av hårt vatten utan järn och mangan.

Den försämrade effekten av pH-höjning beror på att järn och mangan blockerar massapartiklarnas yta. Även om backspolning utförs ofta så stannar en viss mängd järn och mangan kvar i massan efter varje filtreringsomgång vilket medför att den fria ytan minskar. Om vattensammansättningen av någon anledning ändras så att t.ex. kolsyrahalt blir högre kan en viss mängd ackumulerat järn och mangan frigöras vid påföljande backspolning. Detta sker pga att massorna löses upp snabbare vid ökad kolsyrahalt. En risk finns därmed också att järn och mangan frigöres under drift av ett filter.

Tabell 6:1 pH-höjning vid filtrering genom avsyrningsmassor, före och efter försök med metallhaltigt, mjukt vatten.

Massa	Mjukt vatten	
	Före	efter
Hydrokarbonat	8.3	8.3
Hydrolit Ca	8.7	8.4
Magno Dol KI	8.9	8.4
Redolit	9.8	8.3
Akdolit Gran I	10.0	8.8

6.1.1 Påverkande faktorer

6.1.1.1 pH-gradient

En förklaring till att den pH-höjande effekten ändras olika mycket beroende på massatyp är att utfällning och fastläggning sker på olika ställen för olika massor, samt skiljer sig för järn och mangan, jmf figur 3:3. I de halvbrända dolomitmassorna avskiljs mangan närmare partikelytan än järn vilket medför en blockering av massapartiklarnas yta och en minskande avsyrnings effekt. I kalkstensmassor avskiljs mangan endast i obetydlig mängd genom adsorption och avsyrnings effekten påverkas därför ringa. Eftersom järn fälls ut vid ett lägre pH än mangan sker denna utfällning till största delen i bulkfasen och partikelytan påverkas därför mindre.

6.1.1.2 Poryta

Massans totala poryta påverkar också förändringen av den pH-höjande effekten. Järn och mangan kan tränga in i porerna och ligga kvar och blockera ytan även efter backspolning. Hydrokarbonat har väldigt liten poryta jämfört med de andra massorna, se tabell 6:2, vilket förklarar att dess pH-höjande effekt är oförändrad efter filtrering av järn- och manganhaltigt vatten.

Även porernas utseende har betydelse för fastläggning av järn och mangan och därmed också pH-höjningseffekt. Magno Dol har störst porarea men porvolymen hos Akdolit Gran är större beroende på utseendet av porerna, med raka cylindriska porer jämfört med kilformade avsmalnande porer hos Magno Dol. Metaller tränger lättare in i och blockerar större yttandel hos Akdolit Gran än Magno Dol. Redolit har samma typ av porer som Magno Dol men mindre total yta och volym vilket medför att den aktiva ytan blir mindre efter en tids filtrering av järn- och manganhaltigt vatten, än för Magno Dol.

Tabell 6:2 Porarea, porvolym och medelpordiameter för massorna före filtrering av järn- och manganhaltigt vatten. (1nm=10Å)

Massa	Makropor-area [m ² /g]	Mikropor-area [m ² /g]	Makropor-volym [cm ³ /g]	Medelpor-radie [nm]
Hydrokarbonat	0.38	0.01	0.0014	13
Hydrolit Ca	3.89	0.15	0.0120	11
Redolit	4.43	0.26	0.0185	20
Magno Dol KI	6.71	0.69	0.0295	21
Akdolit Gran I	5.97	0.71	0.0387	25

För att studera hur massornas poryta förändras vid filtrering av järn- och manganhaltigt vatten utfördes poranalys efter en tids användning av respektive massa. Tabell 6:3 visar resultat från porositetsmätningarna.

Tabell 6:3 Sammanställning av resultat från porositetsmätningar efter filtrering av järn- och manganhaltigt vatten.

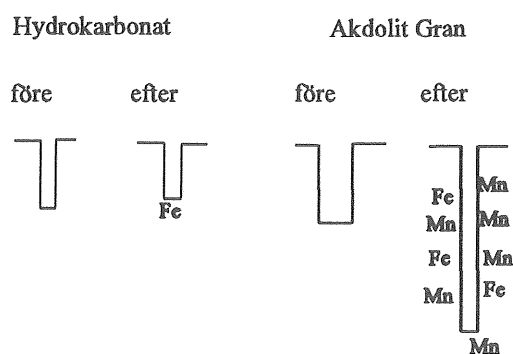
Massa	Makropor-area [m ² /g]	Mikropor-area [m ² /g]	Makropor-volym [cm ³ /g]	Medelpor-radie [nm]
Hydrokarbonat	0.32	<0.01	0.0011	14
Hydrolit Ca	5.09	0.28	0.0125	9.8
Redolit (1)	7.05	<0.01	0.0245	14
Redolit (2)	6.19	0.14	0.0301	19
Magno Dol KI	9.17	0.52	0.0435	19
Akdolit Gran I	12.07	1.01	0.0497	16

Tabell 6:4 visar beräknad mängd metall som totalt filtrerats per liter massa (Konc. i inkommande vatten*totalt filtrerad volym). Av tabellerna 6:2-4 framgår för Redolit hur mikroporarean minskar och totala porarean ökar med ökad mängd filtrerad metall.

Tabell 6:4 Mängd järn respektive mangan som filtrerats per liter massa.

Massa	Järn [mg]	Mangan [mg]
Hydrokarbonat	731	149
Hydrolit Ca	806	168
Redolit (1)	1122	287
Redolit (2)	586	119
Magno Dol KI	601	236
Akdolit Gran I	458	237

Samtliga massor utom Hydrokarbonat visar en ökad poryta och minskad pordiameter efter behandling med järn- och manganhaltigt surt vatten, medan Hydrokarbonat däremot visar en något mindre poryta och nästan oförändrad pordiameter se figur 6:1. Dessa resultat visar att halvbrända dolomitmassor är mer lösliga vilket ger en ökad poryta när magnesiumoxiden utlöses från materialet. Två porositetsanalyser för Redolit visar också att ökad mängd filtrerat metallhaltigt vatten medför ökande poryta och minskande pordiameter. Minskningen av pordiametern beror troligen på att järn och mangan adsorberats i porerna. På kalkstensmassa erhålls en jämnare utlösning från hela materialytan.



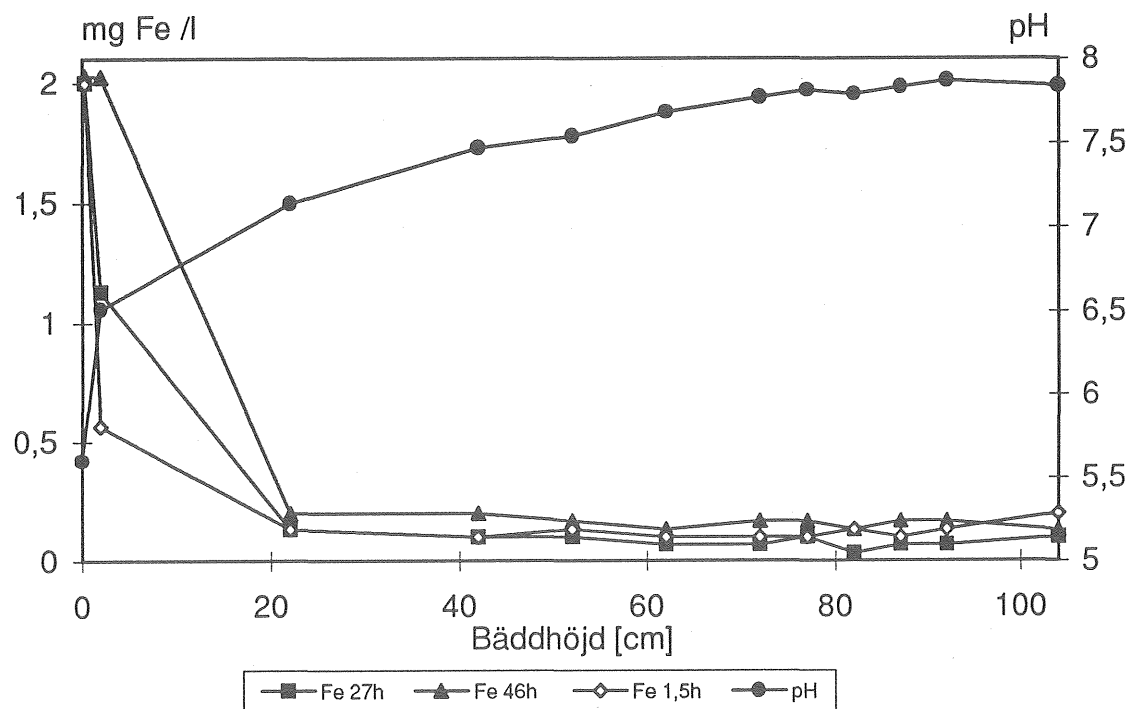
Figur 6:1 Schematisk beskrivning av porer före och efter filtrering.

6.2 Avskiljning av järn och mangan

Järn- och manganavskiljning i avsyrningsmassor skiljer sig åt främst beroende på de kemiska egenskaperna för järn och mangan. Järn fälls ut vid mycket lägre pH-värde (ca 6) än mangan (ca 9).

6.2.1 Avskiljning av järn i mjukt respektive hårt vatten

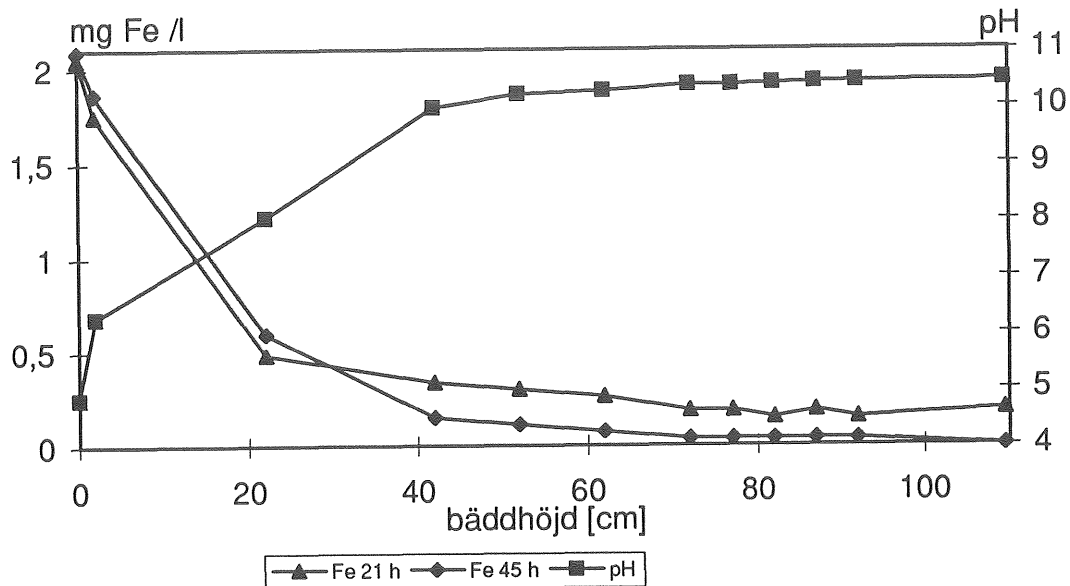
Avskiljning av järn sker i både kalkstensmassorna och de halvbrända dolomitmassorna eftersom pH-värdet höjs tillräckligt för utfällning av järn. Avskiljningen sker till stor del i form av filtrering av järnhydroxid och troligen även till en viss del järnkarbonat. Massan Hydrolit Ca ger dock ett sämre avskiljningsresultat än de andra massorna. Detta beror på det avvikande utseendet och större kornstorlek jämfört med övriga massor, vilket medför större bäddporositet och därmed sämre filtreringseffekt. Detta kunde också iakttagas visuellt efter filtreringsförsöket. Den bruna färgen av oxiderat avsatt järn spred sig vid försökens gång snabbt neråt i Hydrolit Ca massan, medan den i de andra massorna begränsades i det översta skiktet på ca 10 cm. Resultat från provtagning vid olika bäddhöjd i en kolonn som var packad med Hydrokarbonat och kördes uppströms visar att järn avskiljs i de första 20 centimetrarna av bädden, figur 6:2. Efter 2 dygns kontinuerligt flöde var 3 cm av bädden mättad med järn. Vid normal drift av ett filter backspolas massan efter en drifttid motsvarande 100-200 minuters kontinuerlig filtrering. Järnhalten i vattnet som filtrerades var 2 mg/l och flödet ca 350 ml/min.



Figur 6:2

Järnhalt och pH-värde i mjukt vatten, som filtrerats uppströms genom Hydrokarbonat, som funktion av bäddhöjd vid olika filtreringstider. pH-värdet gäller för 27h (motsvarande värde vid 1.5h var 0.2 enheter lägre och vid 47h 0.2 enheter högre)

Vid ett annat försök som kördes på samma sätt men med Redolitmassa erhöles också en effektiv avskiljning av järn till stor del i form av järnhydroxid. Vid detta försök erhöles också, liksom vid flera andra försök, en bättre avskiljning av järn efter längre filtreringstid, se figur 6:3. Avskiljningen i början av filterkolonnen var dock något sämre än för Hydrokarbonat vilket beror på att Redolit har något större partikelstorlek och därmed sämre filtreringseffekt än Hydrokarbonat.



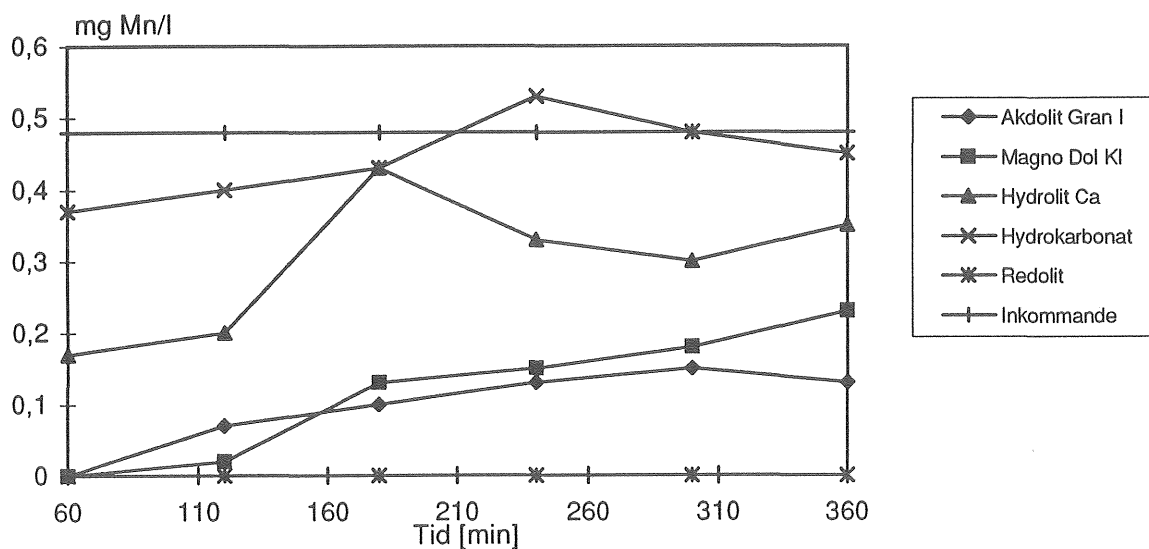
Figur 6:3 Järnhalt och pH-värde i mjukt vatten, som filtrerats uppströms genom Redolit, som funktion av bäddhöjd vid olika filtreringstider. (pH-värden gäller för både 21 och 45h)

Vid försök med nedströmsfiltrering erhöles effektivare avskiljning i de första centimetrarna av bädden. Vid nedströmsfiltrering är nämligen bädden tätare packad vilket medför en bättre filtreringseffekt.

Vid filtrering av järn- och manganhaltigt hårt vatten erhöles också en bra järnavskiljning i samtliga massor utom i Hydrolit Ca.

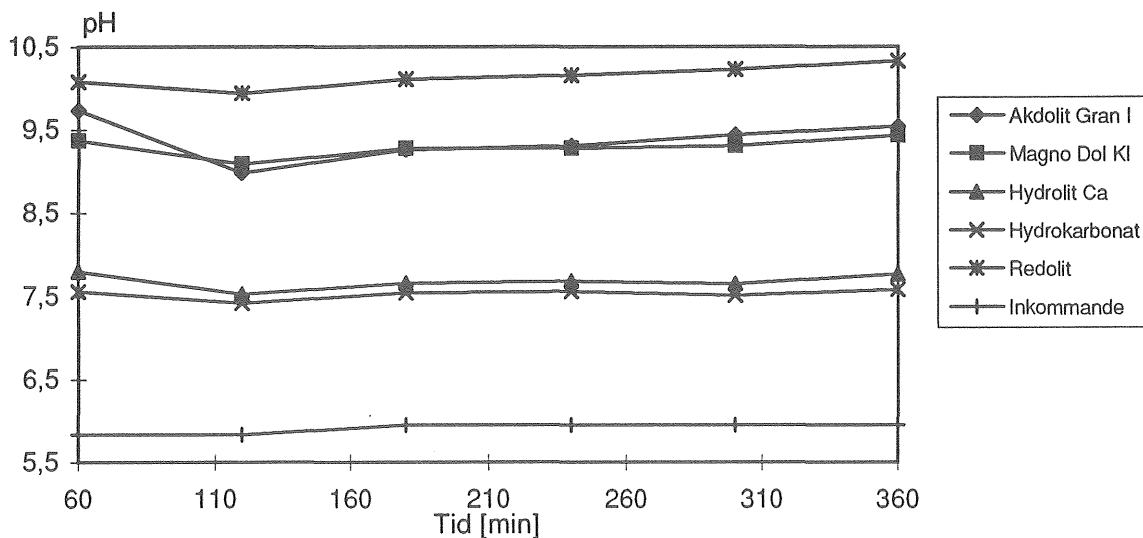
6.2.2 Avskiljning av mangan i mjukt respektive hårt vatten

En acceptabel avskiljning av mangan erhöles endast med halvbrända dolomitmassor som höjer pH-värdet till över 9. Samtliga försök kunde dock endast pågå under en begränsad tid varför långtidseffekter och eventuell bildning av ett katalytiskt mangandioxidskikt ej kunde studeras. Vid jämförelse med ett konventionellt filter är det dock en stor mängd vatten som filtrerats genom försöksfiltren innan dessa backspolas. Ett konventionellt filter backspolas i allmänhet när 20-50 l vatten/l massa filtrerats. I dessa försök har upp till 500 l vatten/l massa filtrerats före backspolning. Figur 6:4 visar manganhalten på filtrerat vatten för respektive massa.



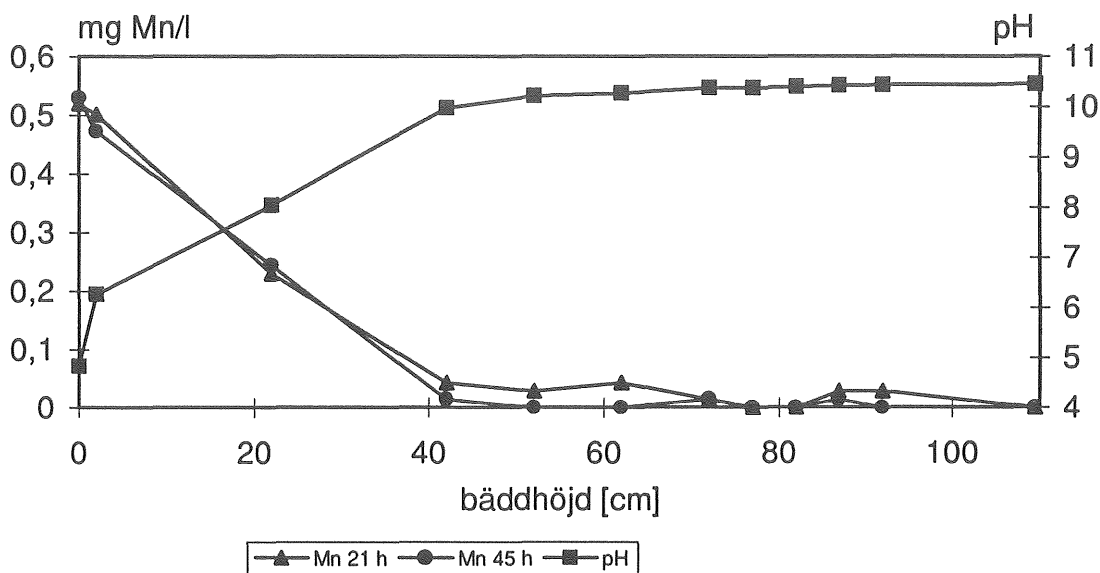
Figur 6:4 Manganhalt i mjukt vatten som filtrerats genom olika massor.

Massorna Hydrokarbonat och Hydrolit Ca ger en oacceptabel avskiljning av mangan eftersom mer än 0.3 mg/l är kvar i utgående vatten. Detta beror på att pH-värdet inte höjs tillräckligt mycket för att mangan skall oxideras, se figur 6:5. Avskiljningen som erhålls pga manganadsorption på massa kornen och i porer är för liten för att få en tillräcklig avskiljning av mangan. Manganavskiljningen i Hydrokarbonat är mycket låg. Den något högre avskiljningen i Hydrolit Ca beror på att den har större poryta än Hydrokarbonat.



Figur 6:5 pH-värde på mjukt vatten som filtrerats genom olika massor

Mangan avsätts till skillnad från järn inte lika begränsat i den övre delen av filterkolonnen, jmf figur 6:2 och 6:6. Detta beror på pH-värdets variation. Manganavskiljningen ökar neråt i kolonnen i korrelation med att pH-värdet höjs, se figur 6:6.



Figur 6:6 Manganhalt och pH-värde i mjukt vatten som filtrerats genom Redolit, som funktion av bäddhöjd, vid olika filtreringstider.

Vid filtrering av järn- och manganhaltigt hårt vatten visade sig att manganavskiljningen liksom vid filtrering av mjukt vatten var mycket pH-beroende. Det hårda vattnet filtrerades vid några tillfällen med varierande flödeshastighet. Resultatet från dessa försök bekräftar teorin om att mangan avskiljs bättre när diffusionsskiktet blir tunnare. En ökad flödeshastighet gav nämligen lägre manganhalt på filtrerat vatten trots att pH-värdet var högre vid lägre filtreringshastighet. Resultat från två försök med olika flöden framgår av tabell 6:5. Manganavskiljningen redovisas där som c/c_0 , där c_0 (manganhalt på inkommande vatten) var 0.4-0.5 mg/l.

Tabell 6:5 Manganavskiljning i Redolitmassa och hårt vatten vid varierande flöde.

Försök	c/c_0	Flöde [ml/min]	pH
I	0.98	340	6.78
II	0.46	720	6.48

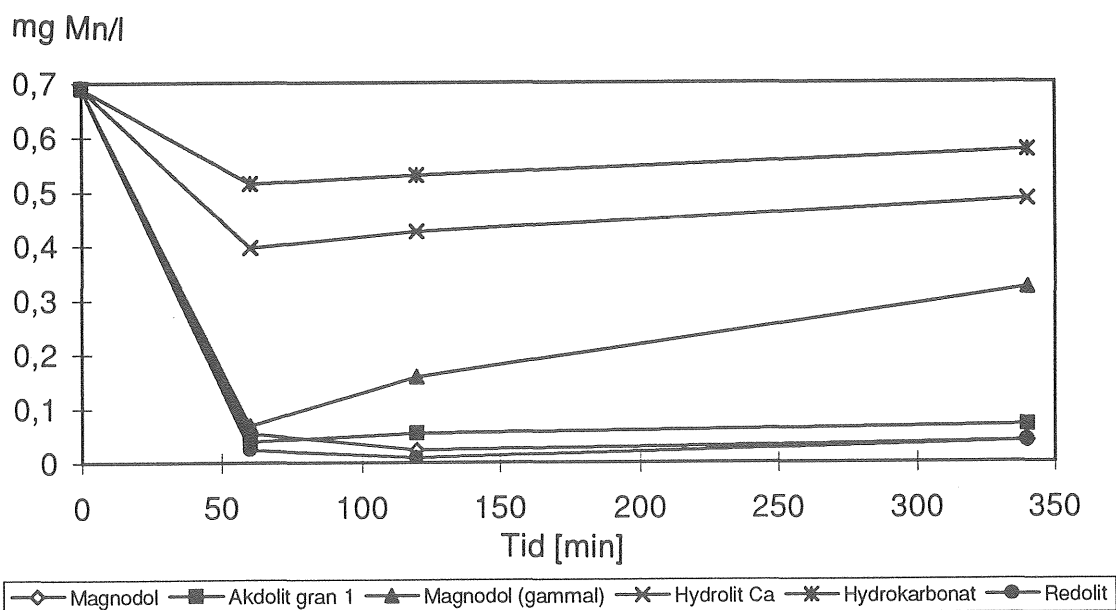
6.2.3 Avskiljning av järn och mangan i vatten med organiskt material

Försök kördes med både hårt och mjukt vatten, som innehöll organiskt material. Varje försök pågick under sex timmars kontinuerligt flöde med efterföljande backspolning och därefter åter ca 6 timmars kontinuerligt flöde. Vattensammansättningen vid de två försöken framgår av tabell 6:6 respektive 6:7. Halten organiskt material anges som mg TOC/l (Total Organic Carbon).

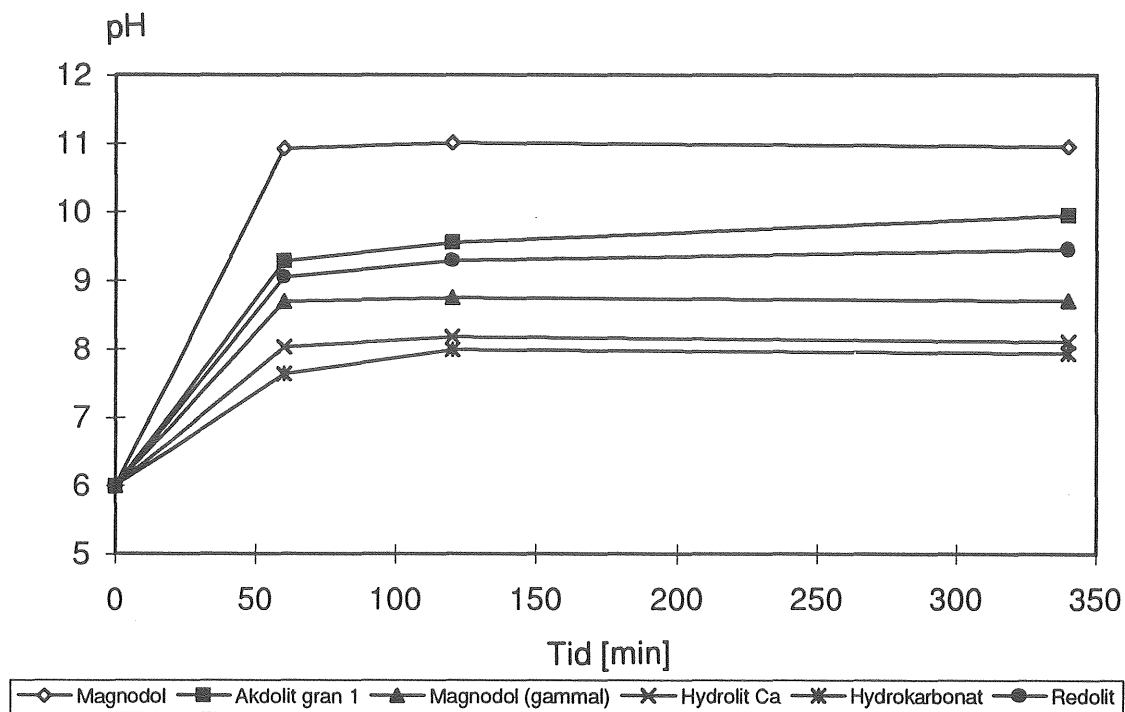
Tabell 6:6. Vattensammansättning vid försöken med mjukt vatten.

	pH	HCO ₃ ⁻ [mg/l]	Hårdhet [mg Ca/l]	CO ₂ [mg/l]	Fe [mg/l]	Mn [mg/l]	TOC [mg/l]
Dag 1	5.6-6.0	<1	11	1.8	1.9	0.6	4.2
Dag 2	6.0	2	10	2.6	2.0	0.7	4.0

Resultaten från försöken med mjukt vatten visar att manganavskiljningen är mycket beroende av det filtrerade vattnets pH-värde, se figur 6:7-6:8. Järnavskiljningen däremot är effektiv i alla massor utom Hydrolit Ca. Någon förändrad effekt av vattenbehandlingen p.g.a. organiskt material framgår dock inte ur dessa försök jämfört med försöken då vatten med mycket låg halt organiskt material filtrerades, avsnitt 6.2.2.



Figur 6:7 Manganhalt i filtrerat vatten som funktion av filtreringstid för olika massor.



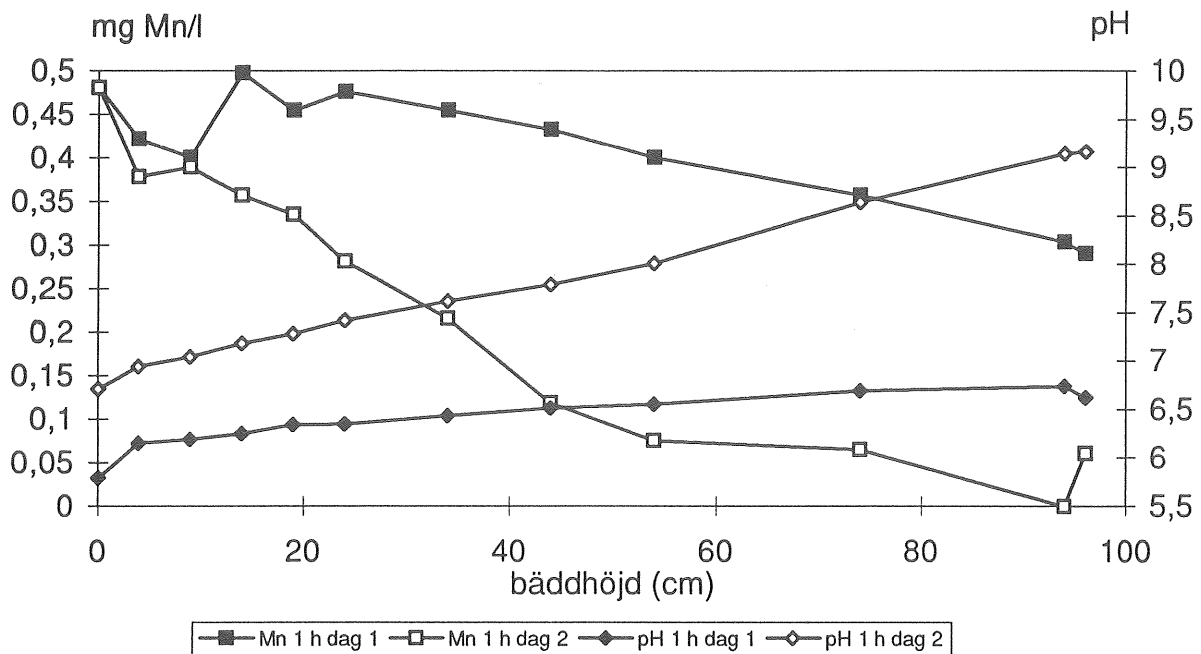
Figur 6:8 pH-värde på filtrerat vatten som funktion av filtreringstid för olika massor.

Vid försöken med hårt vatten undersöktes fyra olika massor: Magno Dol (gammal resp. ny), Akdolit Gran och Redolit. Vattensammansättningen vid försöken framgår av tabell 6:7.

Tabell 6:7 Vattensammansättning vid försöken med hårt vatten.

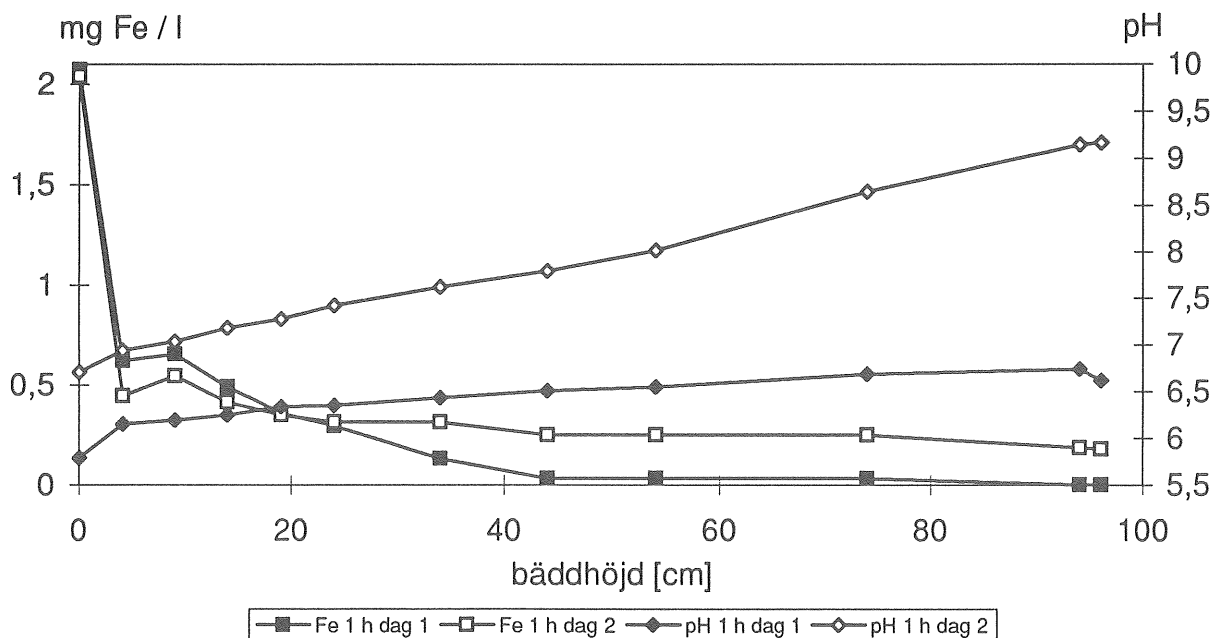
	pH	HCO ₃ ⁻ [mg/l]	Hårdhet [mg Ca/l]	CO ₂ [mg/l]	Fe [mg/l]	Mn [mg/l]	TOC [mg/l]
Dag 1	5.7-5.9	40	30	120	2.1	0.5	4-4.5
Dag 2	6.7	34	36	50	2.1	0.5	4-4.5

Resultaten från försöken visar även här att manganavskiljningen är mycket beroende av pH-värdet. Under första försöket var pH-värdet lågt på filtrerat vatten pga den höga koldioxidhalten i vattnet. Detta medförde också att manganavskiljningen var sämre vid detta försök. Resultat från båda försöken visar att manganavskiljningen och pH-värdet på filtrerat vatten minskar under försökens gång. Orsaker till detta kan vara att blockering av massan med mangan ger lägre pH på filtrerat vatten samt att lägre pH ger sämre manganavskiljning. Provvuttag vid olika bäddhöjder i Redolit visar att manganhalten i vattnet minskar med ökande bäddhöjd, se figur 6:9.



Figur 6:9 Manganhalt och pH-värde i filtrerat vatten som funktion av bäddhöjd i Redolitmassa under två olika dagar.

För järnavskiljningen erhöles motsatt effekt. Trots det låga pH-värdet på filtrerat vatten under det första försöket erhöles en bra avskiljning av järn, se figur 6:10. En sämre avskiljning erhöles under andra dagen. En teori som kan förklara detta är att järn komplexbinds starkare till organiskt material vid höga pH-värden samtidigt som avskiljningen av organiskt material sker bättre vid låga pH-värden.



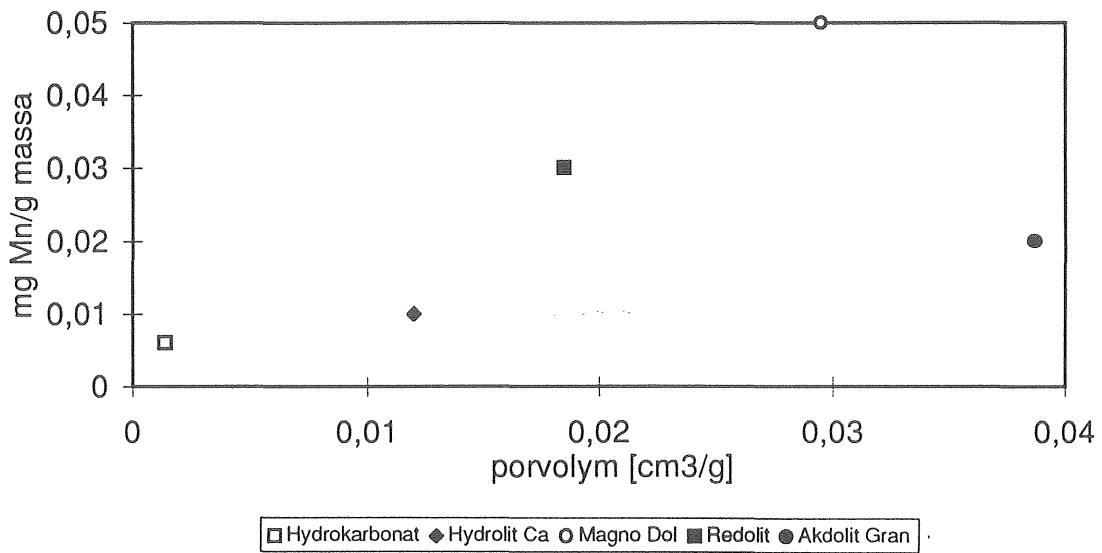
Figur 6:10 Järnhalt och pH-värde i filtrerat vatten som funktion av bäddhöjd i Redolitmassa under två olika dagar

6.3 Backspolning

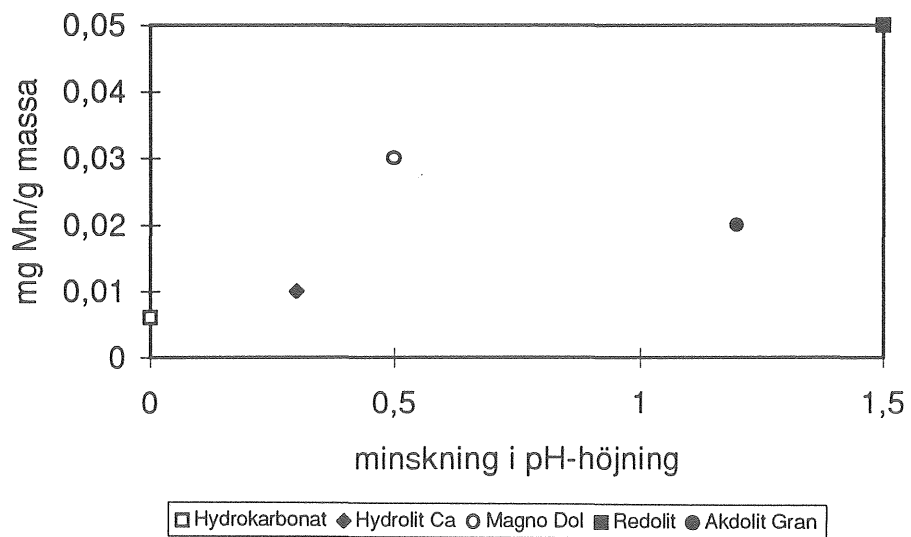
Materialbalans gjordes på järn och mangan vid backspolning av filterkolonnerna. Mängden avskilt järn och mangan, räknat som mg, vid filtreringen jämfördes med hur mycket i procent som sitter kvar i massan efter backspolning. Tabell 6:8 visar medelvärde för hur stor andel av metallerna som sitter kvar på respektive massa efter backspolning. Mangan tycks i allmänhet ha en tendens att sitta fastare kvar i massan än järn (större andel kvar efter backspolning). Dessutom finns det ett samband mellan hur stor andel mangan som är kvar efter backspolning och massapartiklarnas porvolym se figur 6:11. Efter en tids filtrering verkar det som om porytan blir mättad och en mindre andel metall sitter kvar efter backspolning. Resultat visar nämligen att vid backspolning av relativt nya massor sitter en större andel avskild metall kvar efter backspolning. Denna teori styrks också av resultat som erhöles då vatten med hög halt koldioxid filtrerats. Vid efterföljande backspolning lossnade nämligen järn och mangan från tidigare filtreringsförsök. Detta beror troligen på att massapartiklarna lösts upp vid filtreringen och att järn och mangan som tidigare avskiljts på ytan och i porerna fått en ytligare placering och lösgjorts från kornen. Figur 6:12 visar också ett tydligt samband mellan mängd metall kvar efter backspolning och minskad pH-höjande effekt hos massan.

Tabell 6:8 Andel avskild metall som sitter kvar efter backspolning av respektive massa.

Massa	Andel avskild metall kvar efter backspolning [%]	
	Fe	Mn
Hydrokarbonat	37	58
Hydrolit Ca	54	74
Magno Dol	44	75
Redolit	48	86
Akdolit Gran	60	87



Figur 6:11 Samband mellan andel mangan kvar efter backspolning och massapartiklarnas porvolym



Figur 6:12 Samband mellan mängd mangan kvar per gram massa efter backspolning och minskning i massans pH-höjande effekt.

6.4 Bågarförsök

Vid ett första förberedande bågarförsök undersöktes alla massorna. För varje massa gjordes sju stycken bågarförsök med olika mängd massa som blandades med järn- och manganhaltigt vatten under en bestämd tid med konstant omrörningshastighet. Efter att omrörningen stoppats fick blandningen stå och sedimentera i två minuter. Därefter togs prov på vattnet för järn-, mangan- och pH-analys.

Resultaten från detta förberedande försök gav riktlinjer för utförande av ytterligare bågarförsök. Följande försöksbetingelser valdes:

Mängd massa:	0-20 g
Mängd vatten:	600 ml
Omrörningshastighet:	65 varv/min
Omrörningstid:	15 min
Sedimenteringstid:	2 min

Tre olika avsyrningsmassor, Redolit, Magno Dol och Hydrolit Ca, studerades vid dessa betingelser. Efter sedimentering analyserades pH samt järn och mangan på ofiltrerat och filtrerat vatten. Det ursprungliga vattnets pH-värde vid ett bågarförsök var 4,7, järnhalten 1,95 mg/l och manganhalten 0,5 mg/l. Tabell 6:9 visar resultaten från försöket.

Tabell 6:9 Bågarförsök med järn- och manganhaltigt vatten.

Massa		Mangan [mg/l]		Järn [mg/l]		pH
Typ	mängd [g]	ofiltrerat	filtrerat	ofiltrerat	filtrerat	
Redolit	2	0.46	0.40	1.61	0.84	6.71
	10	0.29	0.18	1.45	0.08	9.24
	20	0.21	0	1.42	0	9.87
Magno Dol	2	0.46	0.41	1.61	0.96	6.58
	10	0.32	0.22	1.34	0.04	9.18
	20	0.25	0.06	1.26	0.04	9.71
Hydrolit Ca	2	0.47	0.43	1.72	0.77	6.41
	10	0.40	0.29	1.76	0	8.67
	20	0.34	0.21	1.91	0.04	8.70

Av dessa försök framgår hur avgörande det erhållna pH-värdet på det behandlade vattnet

är för avskiljning av mangan. Vid jämförelse av järn- och manganhalt på filtrerat och ofiltrerat prov framgår att det filtrerade provet ger en lägre metallhalt. Denna skillnad är markant för järn vid alla blandningsförhållanden men med en ökning av effekten vid högre pH-värden på behandlat vatten. För mangan är denna effekt relativt obetydlig för pH-värden mindre än ca 9.5. Detta visar att järn fälls ut som flockar i vätskefasen vid lägre pH-värden än mangan, som istället fälls ut eller adsorberas på partikelytan.

För att ytterligare belysa detta samband för samtliga massor genomfördes nedan redovisade försök. Vatten med varierande järn- och manganhalt blandades med 10 g massa. Vid dessa försök analyserades vattnet både direkt efter omrörning och efter 2 minuters sedimentering. Järn och mangan analyserades efter 2 minuters sedimentering både som ofiltrerat och filtrerat vatten (glasfiberfilter, Watman GF/C). Vid försöket användes snabbfiltrat från vattenverket med doserat järn och mangan vars halter framgår av tabell 6:10 och 6:11. Som referensprov användes resultat där vattnet behandlats på samma sätt men utan avsyrningsmassa.

Tabell 6:10 Järnhalter och pH-värden på snabbfiltrerat vatten före och efter blandning med olika avsyrningsmassor. (Fe_0 , pH_0 anger värden på vattnet före blandning med massa)

Massa	Fe_0 [mg/l]	pH_0	Fe_{0min} [mg/l]	pH_{2min}	Fe_{2min} [mg/l]	
					ofiltrerat	filtrerat
Redolit	1.63	4.68	1.48	8.74	1.40	0.11
Redolit	5.83	4.51	3.71	6.66	3.30	0.45
Magno Dol KI	1.59	4.72	1.40	9.18	1.29	0.11
Magno Dol KI	5.68	4.46	3.41	7.10	2.84	0.08
Hydrolit Ca	1.59	4.70	2.05	8.49	1.52	0.19
Hydrolit Ca	5.76	4.46	4.77	7.55	2.20	0.11
Hydrokarbonat	1.33	4.54	1.36	8.43	0.76	0.11
Hydrokarbonat	4.17	4.01	2.50	7.45	1.70	0.11
Akdolit Gran I	1.21	4.53	1.36	9.56	1.17	0.19
Akdolit Gran I	3.90	4.09	2.80	8.77	2.65	0.15

Tabell 6:11

Manganhalter och pH-värden på snabbfiltrerat vatten före och efter blandning med olika avsyrningsmassor. (Mn_0 , pH_0 anger värden på vattnet före blandning med massa)

Massa	Mn_0 [mg/l]	pH_0	Mn_{0min} [mg/l]	pH_{2min}	Mn_{2min} [mg/l]	
					ofiltrerat	filtrerat
Redolit	0.61	4.68	0.41	8.74	0.41	0.29
Redolit	3.19	4.51	2.61	6.66	2.61	2.52
Magno Dol KI	0.56	4.72	0.43	9.18	0.41	0.27
Magno Dol KI	3.18	4.46	2.67	7.10	2.56	2.37
Hydrolit Ca	0.53	4.70	0.49	8.49	0.44	0.38
Hydrolit Ca	3.15	4.46	2.81	7.55	2.61	2.50
Hydrokarbonat	0.55	4.54	0.52	8.43	0.52	0.49
Hydrokarbonat	3.16	4.01	3.13	7.75	3.11	2.95
Akdolit Gran I	0.56	4.53	0.44	9.56	0.40	0.24
Akdolit Gran I	3.18	4.09	2.60	8.77	2.53	2.15

Resultaten visar att skillnaden i metallhalt på vatten direkt efter omrörning och efter 2 minuters sedimentering är obetydlig för både järn och mangan. Filtrerade vattenprov visar dock en väsentlig minskning i järnhalt medan halten mangan endast är något lägre än vid ofiltrerat prov. Detta styrker det tidigare påståendet att järn fälls ut i bulkfasen medan mangan fälls ut närmare partikelytan och adsorberas på denna.

Ett likartat försök som ovan kördes även med vattenverkets råvatten med doserat järn och mangan för att studera eventuell effekt av organiskt material. Resultaten framgår av tabell 6:12-13. Mängden organiskt material var 4-4.5 mg TOC/l (totalt organiskt kol).

Tabell 6:12

Järnhalter och pH-värden på råvatten före och efter blandning med olika avsyrningsmassor. (Fe_0 , pH_0 anger värden på vattnet före blandning med massa)

Massa	Fe_0 [mg/l]	pH_0	Fe_{0min} [mg/l]	pH_{2min}	Fe_{2min} [mg/l]	
					ofiltrerat	filtrerat
Redolit	1.25	6.18	1.21	9.30	1.21	0.79
Redolit	3.93	5.75	3.19	7.91	3.19	2.03
Magno Dol KI	1.25	5.97	1.21	9.13	1.21	0.83
Magno Dol KI	3.98	5.76	2.98	7.84	2.90	1.91
Hydrolit Ca	1.29	6.28	1.79	8.67	1.62	0.96
Hydrolit Ca	3.93	5.91	4.02	8.24	3.69	1.41
Hydrokarbonat	1.25	6.01	1.25	8.38	1.25	0.92
Hydrokarbonat	3.89	5.86	2.82	6.81	2.65	1.45
Akdolit Gran I	1.21	6.40	1.25	9.57	1.25	0.75
Akdolit Gran I	3.89	5.92	3.44	9.38	3.44	(0.09)

Jämförelse av resultat från försök med snabbfiltrerat vatten (tabell 6:10) och råvatten (tabell 6:12) visar att järnavskiljning i vatten som inte innehåller organiskt material är mycket effektivare än vid behandling av vatten med organiskt material. Särskilt stor är skillnaden på filtrerat vattenprov. I en filterkolonn fås en filtreringseffekt på vattnet varför resultatet på filtrerat prov visar förhållanden som kan erhållas i ett filter. Orsak till ovan nämnda resultat är troligen att järn komplexbinds till organiskt material vilket försvårar oxidationen.

Tabell 6:13

Manganhalter och pH-värden på råvatten före och efter blandning med olika avstyrningsmassor. (Mn_0 , pH_0 anger värden på vattnet före blandning med massa)

Massa	Mn_0 [mg/l]	pH_0	Mn_{0min} [mg/l]	pH_{2min}	Mn_{2min} [mg/l]	
					ofiltrerat	filtrerat
Redolit	0.66	6.18	0.44	9.30	0.43	0.33
Redolit	2.07	5.75	1.65	7.91	1.62	1.50
Magno Dol KI	0.66	5.97	0.51	9.13	0.49	0.40
Magno Dol KI	2.01	5.76	1.69	7.84	1.66	1.51
Hydrolit Ca	0.64	6.28	0.55	8.67	0.55	0.46
Hydrolit Ca	2.04	5.91	1.75	8.24	1.71	1.49
Hydro- karbonat	0.63	6.01	0.61	8.38	0.60	0.60
Hydro- karbonat	2.01	5.86	1.90	6.81	1.89	1.69
Akdolit Gran I	0.61	6.40	0.49	9.57	0.44	0.32
Akdolit Gran I	2.04	5.92	1.57	9.38	1.57	0.90

Jämförelse av manganhalterna från försök med behandling av snabbfiltrerat vatten (tabell 6:11) respektive råvatten (tabell 6:13) med olika massor visar ingen markant skillnad. Detta beror på att mangan inte komplexbinds lika starkt till organiskt material som järn.

Huruvida blockering av massan med järn och mangan påverkar massans förmåga att höja pH-värdet på vattnet framgår ej av ovan beskrivna försök. För att få en uppfattning av detta blandades 10 g Redolitmassa med järn- och manganhaltigt vatten i flera omgångar. I sju på varandra följande omgångar användes vatten med pH 4.7 samt en järn- och manganhalt som var 2.0 resp. 0.5 mg/l. Fyra parallellförsök kördes. Därefter behandlades hälften av proven med tre omgångar vatten (1-3) som innehöll 4.7 mg Fe/l och 1.4 mg Mn/l, försök 7:1-7:3. Resterande prov behandlades med tre omgångar vatten med 8.2 mg Fe/l och 2.6 mg Mn/l, försök 7:4-7:6. Tabell 6:14 visar medelvärdet av halten järn och mangan i sedimenterat och filtrerat vatten från första och sjunde omgången. Dessutom framgår medelvärden av järn- och manganhalt i vatten från försök 7:1-7:6.

Bägarförsöken visar att massans förmåga att höja pH-värdet på behandlat vatten avtar ju mer järn och manganhaltigt vatten massan kommer i kontakt med. Detta beror dock

inte enbart av att massan blockerats av järn och mangan. En bidragande faktor är också andelen vätejoner som bildas då järn respektive mangan oxideras, se reaktion 6-1 och 6-2.



Tabell 6:14 Resultat från försök där Redolit massa behandlats med järn- och manganhaltigt vatten.

Omgång	Mn [mg/l]	Fe [mg/l]	pH
1	0.27	0.06	9.17
7	0.30	0.10	8.70
7:1	0.74	0.04	8.43
7:2	0.85	0.04	7.91
7:3	0.99	0.10	7.54
7:4	1.83	1.27	6.66
7:5	1.80	1.31	6.66
7:6	1.98	1.62	6.54

6.4.1 Upplösning och analys av massorna

För att beräkna hur mycket järn och mangan som fastnar på ytan och i porerna på massorna vid bägarförsök med metallhaltigt vatten, utfördes försök där massorna löstes upp i syra och sedan analyserades med avseende på järn och mangan.

Efter utförda bägarförsök avskiljdes massorna från vattnet och torkades i värmeskåp vid 105°C i 12 timmar. Därefter upplöstes en viss mängd (0.1-2g) massa i 12 eller 6 M saltsyra under ca en timma. Efter spädning med destillerat vatten 2.5 ggr analyserades provet med atomabsorptionsspektrofotometer. Resultaten visade dock att torkning i 105°C inte var tillräckligt för att avlägsna vattenhalten i massorna. Nya försök utfördes därför på Akdolit Gran massa som före syraupplösning glödgades i 600°C i två timmar. Resultaten visas i tabell 6:15. Tabellen redovisar resultat på totalupplösning av Akdolit Gran som inte behandlats med järn- och manganhaltigt vatten samt Akdolit Gran som behandlats med vatten med olika metallhalt enligt försök redovisat i tabell 6:10 och 6:11.

Tabell 6:15 Järn- och manganhalt i obehandlad respektive behandlad Akdolit Gran massa.

Prov	Fe [mg/kg]		Mn [mg/kg]	
	Totalt	Adsorberat	Totalt	Adsorberat
Akdolit Gran I (obehandlad)	2628	0	1111	0
Akdolit Gran I (behandlad med låg metallhalt)	3014	386	1143	32
Akdolit Gran I (behandlad med hög metallhalt)	3035	407	1197	86

Uppslutning i mikrovågsugn

Försök gjordes även med syrauppslutning av massorna i mikrovågsugn för att se om en mer fullständig upplösning erhöles.

En liten mängd (0.2g) torkad massa placerades i en 25 ml teflonbägare och löstes i 10 ml 25%-ig saltsyra. Teflonbägaren förslöts och placerades därefter i en trycksäker behållare (s.k. bomb). Behållaren behandlades i mikrovågsugn under 30 sekunder vid en effekt av 475 W, detta för att höja trycket och temperaturen inne i behållaren. Behållaren fick stå kvar inne i ugnen i ytterligare ca 30 sek för att svalna varefter den placerades i ett vattenbad för ytterligare avkylning i 5 minuter. Därefter öppnades behållaren mycket försiktigt och lösningen späddes 2.5 ggr med s.k. nanopurvatten (totalavsaltat) för att senare analyseras med atomabsorption.

Resultaten visar dock ingen märkbar skillnad jämfört med uppslutning med enbart saltsyra.

6.4.2 Faktor försök

Ett 4²-faktor försök, enligt Yates (Box et.al.1978), utfördes för att undersöka om några samspelseffekter förelåg mellan de olika variablerna i bägarförsöken. Försöksplanen innebar att fyra variabler ändrades från en hög till en låg nivå enligt tabell 6:16.

Resultaten visar inga signifikanta samspelseffekter mellan massamängd, metallhalt i ingående vatten, massatyp eller uppehållstid. Det som styr utfällningen av metall är till största delen pH.

Tabell 6:16

Variabler och konstanter vid Yates faktorförsök.

Faktor/ Nivå	Hög	Låg
mängd vatten	konst.= 600 ml	
omrörning	konst.= 65 varv/min	
mängd massa	15 g	5 g
halt Fe resp. Mn i vatten	hög	låg
massatyp	Magno Dol KI	Akdolit Gran I
uppehållstid	20 min	10 min

6.5 Slutsatser

1. Avsyningseffekten hos avsyrningsmassor påverkas av järn- och manganhalten i vattnet. En förhöjd manganhalt påverkar avsyningseffekten i högre grad än en förhöjd järnhalt. Detta beror på att mangan kräver högre pH-värde för oxidation och utfällning än järn och pga detta faller ut närmare den fasta ytan, vilket påverkar avsyningseffekten. Detta innebär också att större andel mangan än järn tränger in i porer och stannar kvar efter backspolning. Detta bekräftas också av resultatet där järn avsatt på massan lösgjordes då vattnets kolsyra halt var hög men effekten på mangan inte var lika tydlig. Störst påverkan på avsyningseffekten erhöles för halvbrända dolomitmassor med stor poryta.

2. Avskiljningen av järn och mangan i ett avsyrningsfilter sker på olika sätt. Järn som fälls ut vid lägre pH kommer att avskiljas i början av filtret till stor del genom filtrering av fällningen mellan massakornen. Översta skiktet blir mättat efter en viss tid. Avskiljningen av järn ökar också inom en begränsad tidsperiod vilket beror på att filtret blir tätare. Avskiljningen av mangan är beroende av ett högre pH-värde, vilket är speciellt tydligt vid behandling av mjuka vatten.

3. Organiskt material i vattnet påverkar järn- och manganavskiljningen eftersom järn och mangan komplexbinds till organiskt material. Detta medför att oxidation och utfällning blir sämre. Effekten är störst för järn som komplexbinds starkare till organiskt material än mangan. Ett lägre pH-värde kan däremot medföra en bättre avskiljning av järn pga att järn avskiljs i komplexbunden form.

4. Massornas utseende vad gäller poryta och kornstorlek påverkar järn- och manganavskiljning. Massor med liten kornstorlek ger bättre järnavskiljning, medan

massor med stor poryta har förmåga att adsorbera och avskilja större mängd mangan.

5. Backspolning av filtret är nödvändig att göra ofta vid filtrering av järn- och manganhaltigt vatten. Avsyringseffekten förbättras nämligen till en viss del efter varje backspolning. Eftersom mangan dock har en tendens att sitta hårdare kvar efter backspolning bör man överväga att byta ut massan helt eller delvis då avsyringseffekten börjar avtaga.

6. Vid avsyring av vatten kör man ibland uppströms för att få en omsättning av massan. Detta rekommenderas ej då man har järn och manganhaltigt vatten eftersom utfällt järn och mangan kan följa med det filtrerade vattnet ut. Det har också visat sig att större andel järn och mangan sitter kvar efter backspolning av ett uppströmsfilter. Vid nedströmsfiltrering sker avskiljningen mer koncentrerat i den första delen av filterkolonnen än vid uppströmsfiltrering.

7. FÖRSÖKSRESULTAT: KATALYTISKA JÄRN- OCH MANGAN-AVSKILJNINGSMASSOR

I avsnittet behandlas avskiljning av järn och mangan dels med enbart katalytiska massor och dels i kombination med avsyrningsmassor. Olika kombinationer av massor valdes så att massakombinationer som ofta används i konventionella filter ska representeras i undersökningen.

Massorna studerades genom att filtrera vatten med varierande sammansättning med avseende på järn, mangan, pH, hårdhet och organiskt material. Ett flertal av försöken kördes uppströms trots att detta inte är att rekommendera för järn och manganhaltiga vatten. Men risken för att järn och mangan ska följa med filtrerat vatten ut antogs vara minimal vid aktuellt flöde. Eftersom de katalytiska massorna har så liten kornstorlek krävs nämligen ett visst tryck för att filtrera vatten nedströms och utrustning för detta fanns ej vid försökets start. Några försök med Manganese Greensand kompletterades dock senare även med nedströmsfiltrering.

De katalytiska massorna kombinerades på olika sätt med avsyrningsmassor och sand. Filtreringsförsök kördes under en viss tid för att se hur avskiljningen av järn och mangan förändrades fram till backspolning och i vissa fall regenerering. I följande avsnitt redovisas försök med varje katalytisk massa för sig.

7.1 Manganese Greensand

Tabell 7:1 visar vilka kombinationer och bäddhöjder som användes vid försök med Manganese Greensand. Värdet som anges på bäddhöjder gäller vid försökets start. Eftersom avsyrningsmassan förbrukas vid filtrering kommer bäddhöjden att ändras något. Kolonnerna visas även schematiskt i figur 7:1.

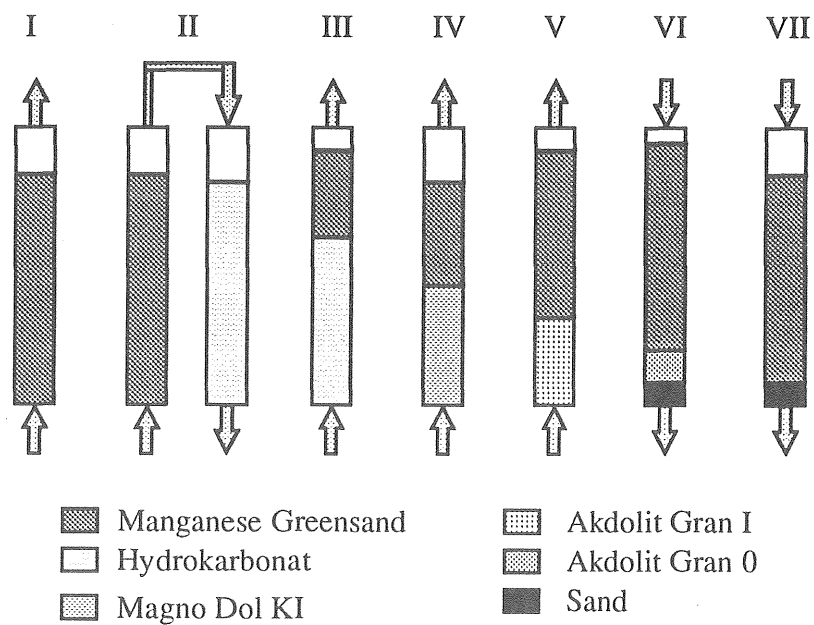
Kombination II kördes med två seriekopplade kolonner, först med Manganese Greensand, uppströms och därefter Hydrokarbonat nedströms. Vid de andra kombinationerna packades materialet i samma kolonn varför avsyrningsmassan pga störst densitet lade sig i botten av kolonnen, med undantag av kolonn VI där sanden lade sig i botten. Kombination I, III, IV och V kördes uppströms medan kombination VI och VII kördes nedströms.

Kombination VI och VII backspolades med järn och/eller manganhaltigt vatten medan de andra backspolades med vatten utan järn och mangan. Backspolningsförsöken med järn- och manganhaltigt vatten utfördes för att se om detta påverkar kvaliteten på filtrerat vatten.

Tabell 7:1

Kombinationer av filtermassor

Kombination	Massa	Bäddhöjd	Massa	Bäddhöjd
I	Manganese Greensand	85		
II	Manganese Greensand	85	Hydrokarbonat	80
III	Manganese Greensand	30	Hydrokarbonat	60
IV	Manganese Greensand	40	Magno Dol KI	40
V	Manganese Greensand	60	Akdolit Gran I	30
VI	Manganese Greensand	73	Akdolit Gran 0 Sand	10 10
VII	Manganese Greensand	75	Sand	10



Figur 7:1

Schematisk beskrivning av filterkolonner och massakombinationer

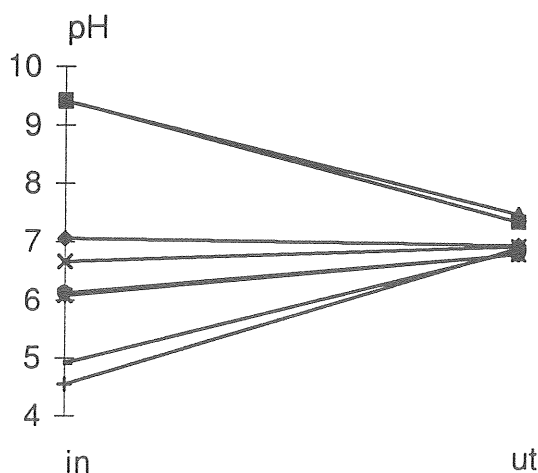
Nedan redovisas resultat erhållna vid olika vattensammansättning.

7.1.1 Mjukt vatten med mangan

För att studera inverkan av råvattnets pH-värde filtrerades vatten utan järn och mangan med olika pH, genom kolonn I och V, för att se om massan släpper ifrån sig mangan vid låga pH-värden. Vattnets pH-värde varierade från 4.7 till 9.1. Ingen utlösning av mangan från massan erhöles vid dessa försök. Dock vet man inte hur massan reagerar på längre sikt eftersom detta endast var korttidsförsök.

Försök kördes också med mangandoserat vatten, 2.0 mg Mn/l och olika pH-värden. En bra avskiljning av mangan erhöles för samtliga försök. Manganhalten på filtrerat vatten översteg endast vid ett tillfälle 0.05 mg Mn/l.

Manganese Greensand har i sig själv en pH-justerande effekt på vatten som filtreras. Vid filtrering av vatten med olika pH och en manganhalt som varierade mellan 0 och 2 mg/l, i kombination I, erhöles en justering mot pH 7 på det filtrerade vattnet, se figur 7:2.

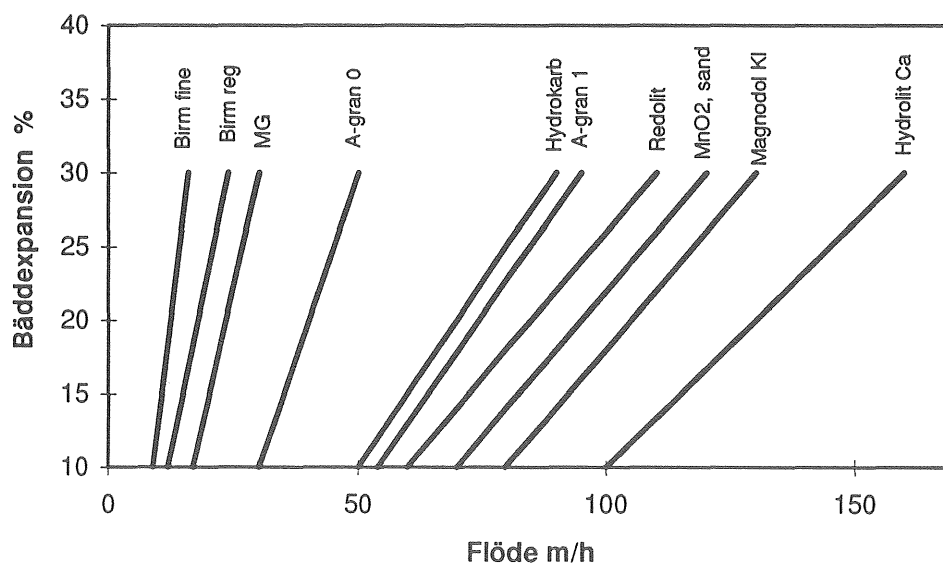


Figur 7:2 Förändring av pH-värdet på vatten som filtrerats genom Manganese Greensand.

Manganavskiljningen i Manganese Greensand, kolonn I-IV, studerades vid filtrering av vatten med 2, 3 resp. 5 mg Mn/l. Vid samtliga försök kördes filterkolonnerna med kontinuerligt flöde i 6-8 timmar med efterföljande backspolning. En mycket bra manganavskiljning erhöles vid samtliga försök trots den långa filtreringstiden utan backspolning. Manganhalten på filtrerat vatten översteg inte vid något tillfälle 0.06 mg Mn/l. Normalt backspolas filter för enskilda hushåll efter motsvarande 1-2 timmars kontinuerlig filtrering.

Vid jämförelse av uppströms- respektive nedströmsfiltrering erhöles ingen negativ effekt då kolonnerna kördes uppströms. Risk föreligger nämligen att utfällt järn, mangan eller katalytisk massa spolras med det filtrerade vattnet ut om flödet ökas. En ökning av flödet från 300 till 700 ml/min gav dock ingen försämring av manganavskiljningen.

Vid kontroll av pH-värde på filtrerat vatten visade det sig att den pH-höjande effekten för kolonnen med Akdolit Gran I minskade snabbare än för kolonnen med Akdolit Gran 0. Detta beror på att Akdolit Gran I kräver ett högre backspolningsflöde pga större partikelstorlek än Akdolit Gran 0. Figur 7:3 visar bäddexpansion som funktion av backspolningsflöde för olika massor. Ett lågt backspolningsflöde medför att Akdolit Gran I lätt klumpas ihop sig eftersom den inte rör sig vid backspolningen. Dessutom medför mindre partikelstorlek hos Akdolit Gran 0 snabbare pH-höjning på filtrerat vatten.



Figur 7:3 Bäddexpansion som funktion av backspolningsflöde för olika massor

Försöket där Manganese Greensand och Hydrokarbonat kördes i separata kolonner har flera fördelar jämfört med det konventionella sättet att blanda massorna i samma filter.

1. Inga problem att uppnå effektiv backspolning av både avsyrningsmassa och katalytisk massa i separata filter. Eftersom Manganese Greensand och avsyrningsmassor har olika partikelstorlek och täthet, se tabell 4:3 och 4:4, krävs olika flöde för en viss expansion av massorna, se figur 7:3. Detta medför att då Manganese Greensand blandas med avsyrningsmassa kommer avsyrningsmassan att lägga sig i botten på filtret och vid backspolningen erhålls då ingen expansion av avsyrningsmassan. Om flödet ökas så att avsyrningsmassan expanderar 30-40% kommer Manganese Greensand att spolras bort. Vid separata filter kan man anpassa backspolningen för respektive massa.

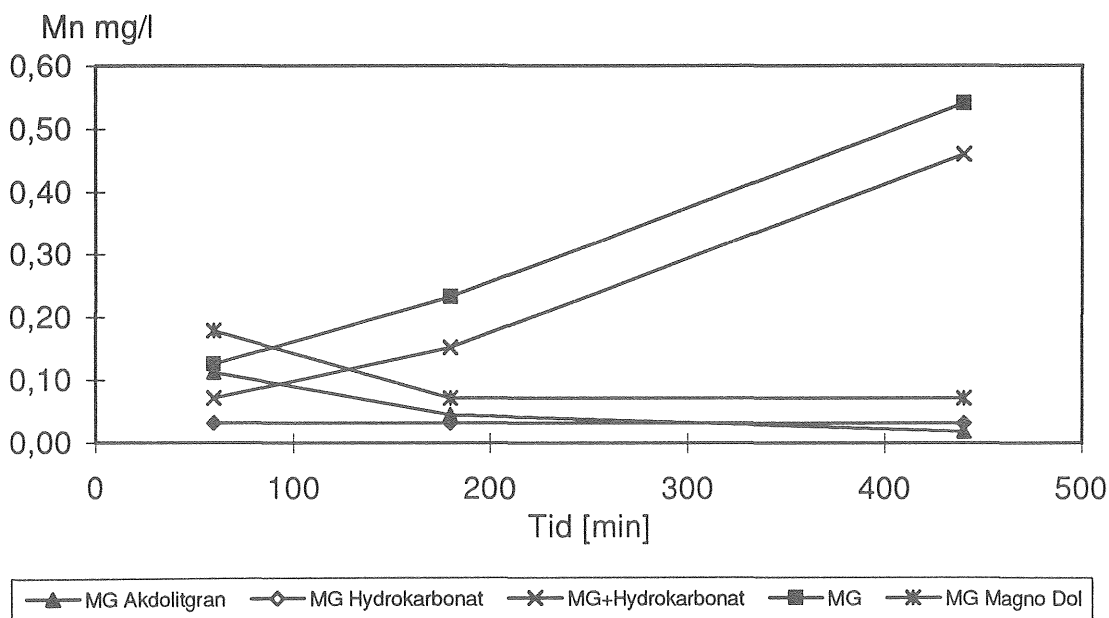
2. Ingen adsorption av mangan på avsyrningsmassan. Eftersom vattnet först filtreras genom Manganese Greensand kommer manganavskiljningen i huvudsak att ske där och man

får inga problem med blockering av ytan på avsyrningsmassan.

3. Manganese Greensand filtret kan köras uppströms och eventuellt medföljande massa och/eller utfällt mangan filtreras sedan bort i avsyrningsfiltret som körs nedströms. På detta sätt slipper man även ett annars vanligt problem med plötsligt ökande manganhalt på filtrerat vatten vilket beror på att mangan fällts ut i botten på filtret vid backspolning med råvatten och sedan lossnar vid nedströmsdrift av filtret.

7.1.2 Mjukt vatten med järn och mangan

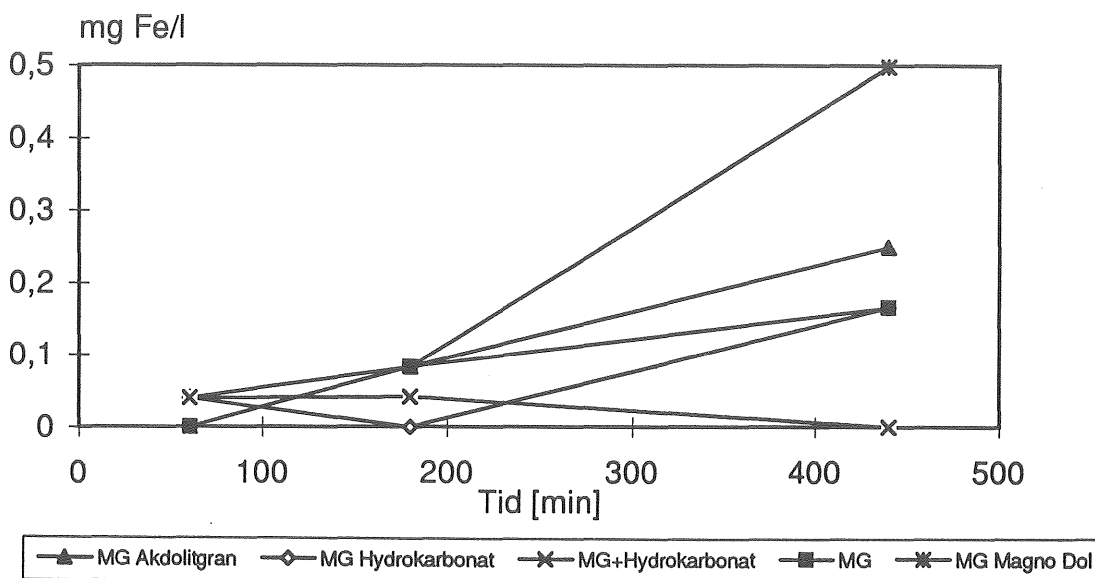
Vid filtreringsförsök då vattnet innehöll både järn och mangan, 2,4 respektive 1 mg/l erhöles inte lika bra manganavskiljning, som vid försöken med enbart mangan, se figur 7:4. En anledning till detta kunde vara att det var dags att regenerera massorna. Men eftersom kolonnen med enbart Manganese Greensand, som var senast regenererad, gav sämst avskiljning är detta troligen inte den enda orsaken. Eventuell orsak kan vara närvaro av järn och mangan samtidigt. Sämst manganavskiljning erhöles där Manganese Greensand och Hydrokarbonat packats i skilda kolonner. Detta beror troligen på att järn påverkar Manganese Greensand negativt. En bättre manganavskiljning erhöles i de kolonner där man blandat Manganese Greensand med avsyrningsmassa. En stor andel av järnet avskiljs då i skiktet med avsyrningsmassa som ligger i botten på kolonnen och genom vilken vattnet först filtreras eftersom det är uppströmsfiltrering. Man kan också utesluta att den förhöjda halten av mangan skulle orsakas av att massa eller utfällt mangan följt med det uppströms filtrerade vattnet ut eftersom manganhalten är hög även efter kolonnen med Hydrokarbonat, vilket tyder på att mangan föreligger i löst form.



Figur 7:4

Manganhalt i filtrerat vatten som funktion av filtreringstid vid olika massakombinationer. MG+Hydrokarbonat representerar kolonnkombination II.

Vid höga järnhalter kan det därför vara en fördel med en fördel med en kombination av Manganese Greensand och Hydrokarbonat i skilda kolonner. Kolonnen med Hydrokarbonat bör då placeras först för att avskilja järn, medan mangan sedan avskiljs i Manganese Greensandkolonnen. Hydrokarbonat är nämligen mycket effektivt för avskiljning av järn, vilket också framgår av figur 7:5 som visar halten järn på filtrerat vatten vid försöket. Järnhalten på filtrerat vatten ökar med filtreringstiden för samtliga kolonner utom för Hydrokarbonat-kolonnen som var seriekopplad med Manganese Greensandkolonnen.



Figur 7:5 Järnhalt i filtrerat vatten som funktion av filtreringstid vid olika massakombinationer.

7.1.3 Mjukt vatten med järn och mangan samt organiskt material

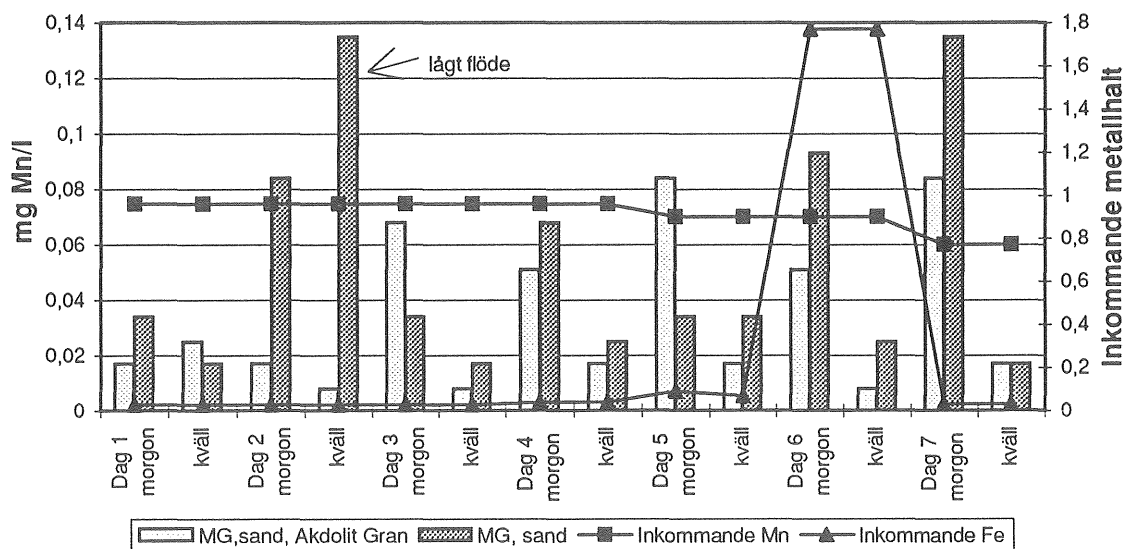
Vid filtrering av manganhaltigt vatten med organiskt material men utan järn erhöles en mycket bra avskiljning av mangan för kolonnkombination I-V (tabell 7:1), även efter 6.5 timmars kontinuerligt flöde (ca 300 ml/min). Manganhalten på det filtrerade vattnet var genomgående lägre än 0.05 mg/l och på inkommande vatten 1.7 mg/l. Halten totalt organiskt kol i inkommande vatten var 4.5 mg TOC/l och reducerades med 1-1.5 mg vid filtrering.

Vid pH-kontroll på filtrerat vatten visade det sig att den pH-höjande effekten med Magno Dol blandat med Manganese Greensand har minskat mycket jämfört med tidigare försök och även jämfört med andra massakombinationer. Detta kan bero på att inte bara mangan utan även organiskt material blockerar Magno Dol ytan.

Vid försöken med kolonnkombination VI och VII blandades råvatten och snabbfiltrat i förhållandet 1:1. Manganhalten vid försöken var 0.7-1.0 mg/l och TOC-halten ca 3 mg/l. Under en försöksperiod doserades också järn till vattnet (1.8 mg/l). Filtreringsförsöken pågick under sju dagar. Varje dag kördes kontinuerligt flöde under några timmar (5-8 timmar). Varje kväll backspolades kolonnerna med inkommande vatten med mangan samt

vid ett tillfälle även järn. Kolonnerna regenererades med kaliumpermanganat före försökens början och då försöket pågick under fyra dagar. Flödet genom kolonnerna var ca 400-500 ml/min vilket motsvarar normalt tappflöde i ett konventionellt hushållsfilter. Det var endast direkt vid start på morgonen varje dag som flödet ökades till ca 1000 ml/min vilket motsvarar störttappning.

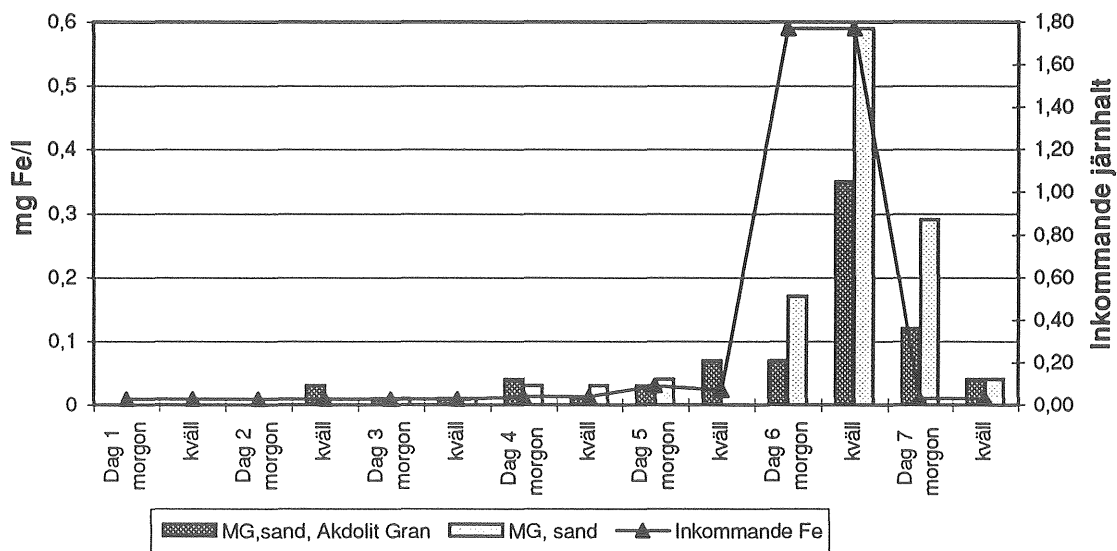
Resultaten framgår av figur 7:6. Med avseende på manganavskiljning erhålls bra resultat. Endast vid två tillfällen erhålls en manganhalt på filtrerat vatten som överstiger 0.1 mg/l. Vid det ena tillfället, kväll dag 2, var dock flödet mycket lågt varför detta prov inte är representativt. Resultaten visar att kolonnen som innehåller Akdolit Gran förutom Manganese Greensand och sand i allmänhet ger en lägre manganhalt på filtrerat vatten än kolonnen utan avsyrningsmassa. Detta kan bero på att vattnets pH-värde höjs till mellan 9.5 och 10 i kolonnen med avsyrningsmassa, Manganese Greensand och sand medan det i kolonnen med endast Manganese Greensand och sand höjs till ca 7.



Figur 7:6 Manganhalt på filtrerat vatten morgon och kväll.

Resultaten visar också att manganhalten är högre vid start på morgonen. Detta skulle kunna bero på det höga flödet och den korta uppehållstiden i kolonnen, men detta styrks inte av resultat från försök med kolonnkombination I-V (avsnitt 7.1.1). En trolig förklaring är att avsatt mangan från filtrering och backspolning lösgöres vid högt filtreringsflöde. Eftersom kolonnerna backspolats med vatten som innehåller mangan erhålls troligen en viss ackumulation av mangan i botten på filterkolonnen. Vid störttappning på morgonen lösgöres sedan manganet och följer med det filtrerade vattnet. Detta är också ett återkommande problem med konventionella filter där man efter en tids användning av ett filter t.o.m. kan få en manganhalt på filtrerat vatten som överstiger råvattnets halt.

Filtrering av vatten med både järn och mangan kördes endast under en dag. En viss ökning av manganhalten på filtrerat vatten kunde iakttas på morgonen dag 6 då inkommande vatten även innehöll järn. Men också på morgonen dag 7 erhöles en förhöjd manganhalt, vilket beror på att backspolningen skedde med järn- och manganhaltigt vatten på kvällen dag 6. (Filtret backspolades en kort stund med vatten utan järn på morgonen före provtagning). Resultaten visar, liksom vid försöken utan organiskt material, att Manganese Greensand är effektivare för avskiljning av mangan än för järn. Figur 7:7 visar att järnhalten på filtrerat vatten ökar under dagen med järndoserat vatten. Även på morgonen dagen efter visar en förhöjd järnhalt trots att filtret backspolades en kort stund med endast manganhaltigt vatten strax före filtreringens start. För järnavskiljningen framgår liksom för manganavskiljningen att kolonnen som även innehåller avsyningsmassa ger något bättre resultat.

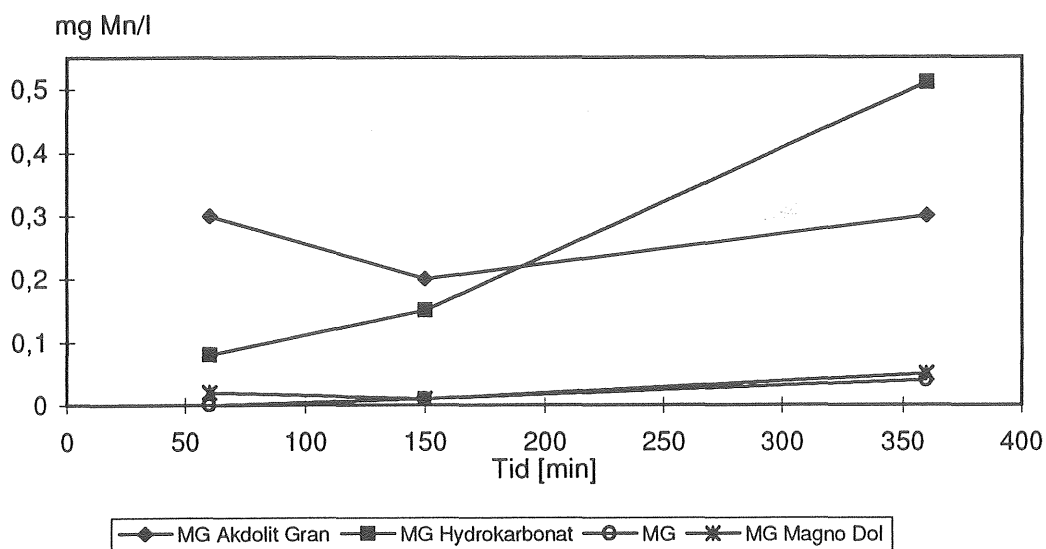


Figur 7:7 Järnhalt på filtrerat vatten morgon och kväll.

7.1.4 Hårt vatten med mangan

Vid ett tillfälle filtrerades hårt vatten genom filterkombinationerna I-V, se tabell 7:1. Manganhalten på inkommande vatten var 1.5 mg/l, pH 6.2, vätekarbonathalten 45 mg/l och totalhårdheten 42 mg/l. Filtringen pågick kontinuerligt i 6 timmar. Figur 7:8 visar manganhalten på filtrerat vatten för kolonnkombination I, III, IV och V.

En bra manganavskiljning erhöles i kolonnen med Manganese Greensand samt Manganese Greensand blandat med Magno Dol. Av någon oförklarlig anledning erhöles vid detta försök en sämre avskiljning i kolonnerna där Manganese Greensand packats med Hydrokarbonat respektive Akdolit Gran.



Figur 7:8 Manganhalt i filtrerat hårt vatten.

7.1.5 Slutsatser

Manganese Greensand är mycket effektiv för avskiljning av mangan även vid relativt höga halter, 5 mg/l. Det är dock viktigt att filtret backspolas och regenereras med kaliumpermanganat regelbundet. Frekvensen avgörs av sammansättningen på inkommande vatten. Ny Manganese Greensandmassa måste också regenereras med kaliumpermanganat innan den kan tas i bruk.

Då man vid behandling av sura vatten väljer att blanda Manganese Greensand med en avsyrningsmassa bör man ta hänsyn till massornas backspolningsegenskaper. Bland de avsyrningsmassor som undersökts är Akdolit Gran 0 den som är lämpligast att blanda med Manganese Greensand. Ett alternativ är annars att ha Manganese Greensand och avsyrningsmassa i skilda filter.

Manganese Greensand är effektivare när det gäller manganavskiljning än järnavskiljning. En ökad järnhalt (>1 mg/l) påverkar även manganavskiljningen negativt. Vid behandling av sådana vatten kan det vara lämpligt att avskilja järn med luftning och filtrering eller filtrering genom Hydrokarbonat före Manganese Greensandfiltret. Manganese Greensand fungerar bra även vid måttliga halter (4-5 mg TOC/l) organiskt material i vattnet. Vid filtrering av surt vatten med hög manganhalt kan det däremot vara en fördel att sätta Manganese Greensandfiltret först och därefter Hydrokarbonatfiltret för att höja vattnets pH-värde.

7.2 Birm

Tabell 7:2 visar vilka kombinationer och bäddhöjder som använts vid försök med Birm. Kombination I och II kördes endast med uppströmsfiltrering medan kombination III och IV kördes med både uppströms- respektive nedströmsfiltrering.

Tabell 7:2 Massor med respektive bäddhöjder som använts vid försök med Birm.

Kombination	Massa	Bäddhöjd [cm]	Massa	Bäddhöjd [cm]
I	Birm regular	40	Akdolit Gran I	30
II	Birm regular	40	Akdolit Gran I Akdolit Gran 0	10 10
III	Birm regular	100		
IV	Birm fine	90		

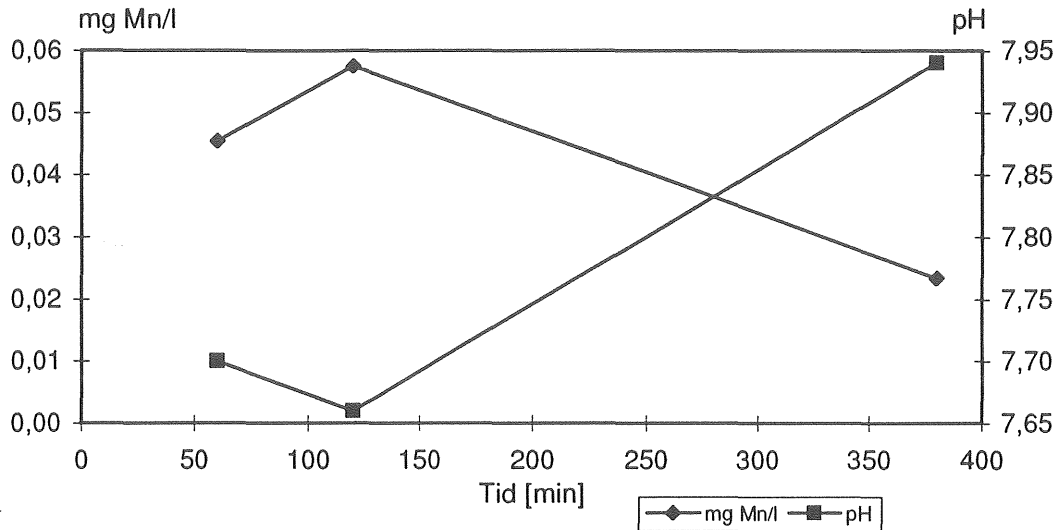
7.2.1 Mjukt vatten med mangan

Manganhalten på inkommande vatten vid försöken låg mellan 0 och 5 mg Mn/l. Försöken kördes uppströms. Birm har liksom Manganese Greensand en pH-justerande effekt på vatten som filtreras. Ny Birmmassa höjer pH-värdet till ca 9 medan äldre massa justerar pH-värdet till ca 7.

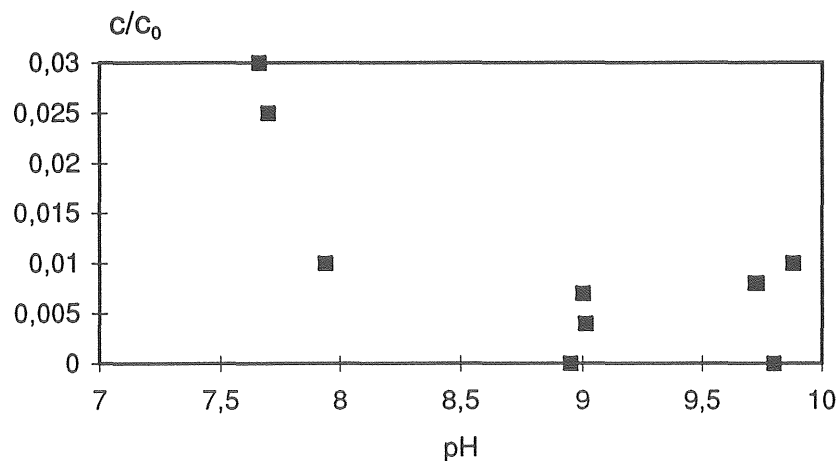
Vid två försök där vatten med 5 respektive 3 mg Mn/l filtrerades kontinuerligt under 6 timmar i kombination I erhöles mycket bra manganavskiljning. Manganhalten på filtrerat vatten översteg inte 0.05 mg Mn/l. Detta kunde också vara en följd av att pH-värdet var relativt högt på det filtrerade vattnet ≥ 9 . Troligen erhöles därför inte avskiljning av mangan enbart beroende på katalytisk oxidation utan även oxidation och utfällning pga högt pH.

Vid ett tredje försök med en manganhalt på 2 mg/l och pH på filtrerat vatten som bara gick upp till 7.7-7.9 (figur 7:9) erhöles en obetydligt högre halt mangan på filtrerat vatten än vid de två andra försöken. Manganhalten var dock trots detta mycket låg (< 0.06 mg/l). Figur 7:10 visar samband mellan manganavskiljning och pH-värde på filtrerat vatten vid de tre försöken. Manganhalten anges som c/c_0 (inkommande manganhalt/utgående manganhalt). Dessa resultat visar att mangan avskiljs mycket bra med Birm om pH på filtrerat vatten är över 8.

Försöken visade också att man vid uppströmsfiltrering bör begränsa flödet för att inte få massaflykt. Flödet bör därför begränsas till max 400 ml/min (8.5 m/h) för Birm regular och 300 ml/min (6.4 m/h) för Birm fine.



Figur 7:9 Manganhalt och pH-värde som funktion av filtreringstid.

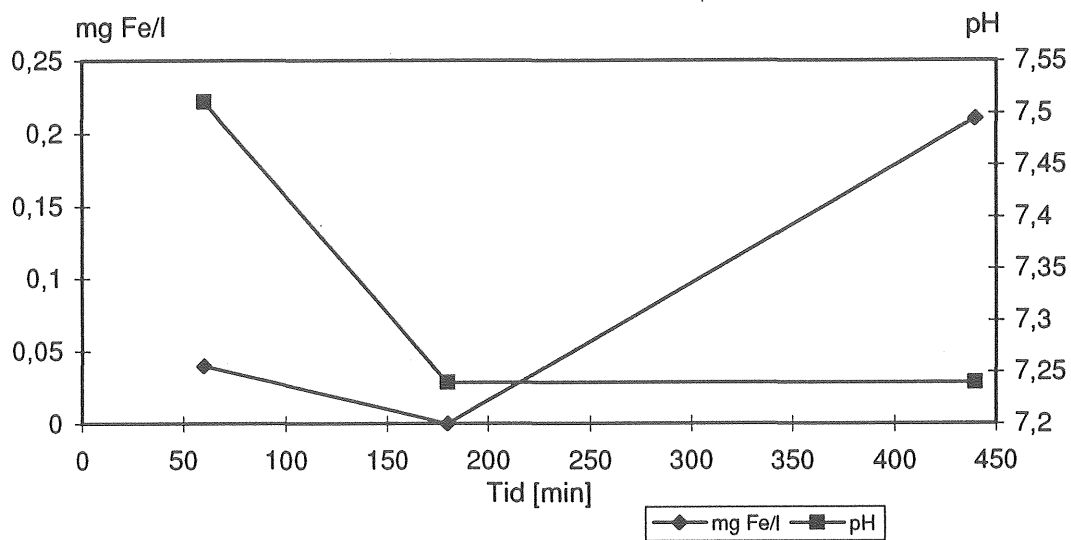


Figur 7:10 Samband mellan manganavskiljning och pH.

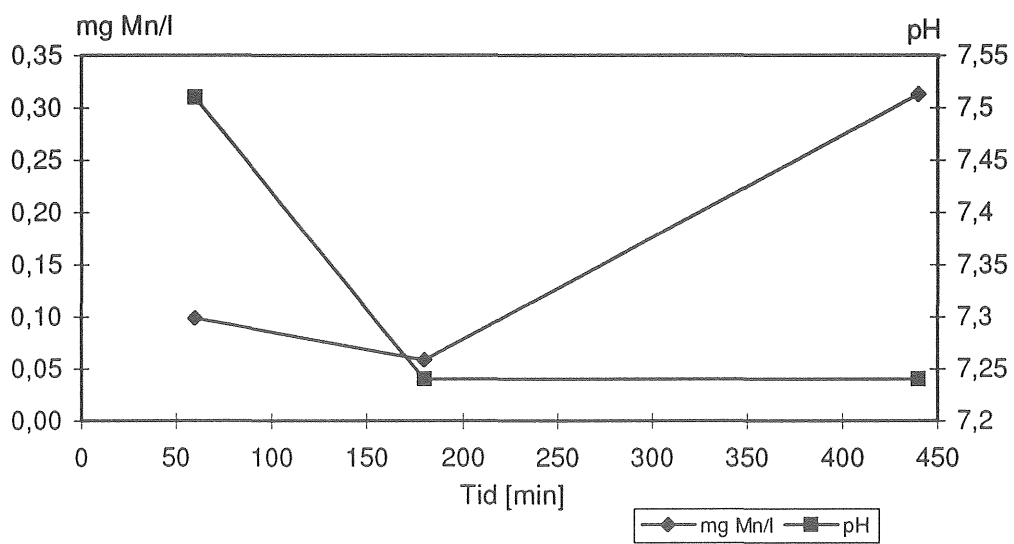
7.2.2 Mjukt vatten med järn och mangan

Vid ett försök där vattnets halt av järn och mangan var 2 respektive 1 mg/l kördes filtreringen kontinuerligt i 7.5 timmar, uppströms, med kombination I.

Resultaten visar liksom för Manganese Greensand att avskiljningen av mangan inte blir lika effektiv som vid försök där inkommande vatten innehöll enbart mangan. Det filtrerade vattnets pH-värde var mindre än 8. Detta torde dock inte vara den enda orsaken till sämre avskiljning än vid tidigare försök. En tänkbar anledning är att utfällt järn blockerar Birmytan. Normalt bör ett filter backspolas efter motsvarande 1-2 timmars kontinuerlig filtrering, vilket medför att järn- och manganhalten kan hållas på en låg nivå, se figur 7:11 och 7:12.



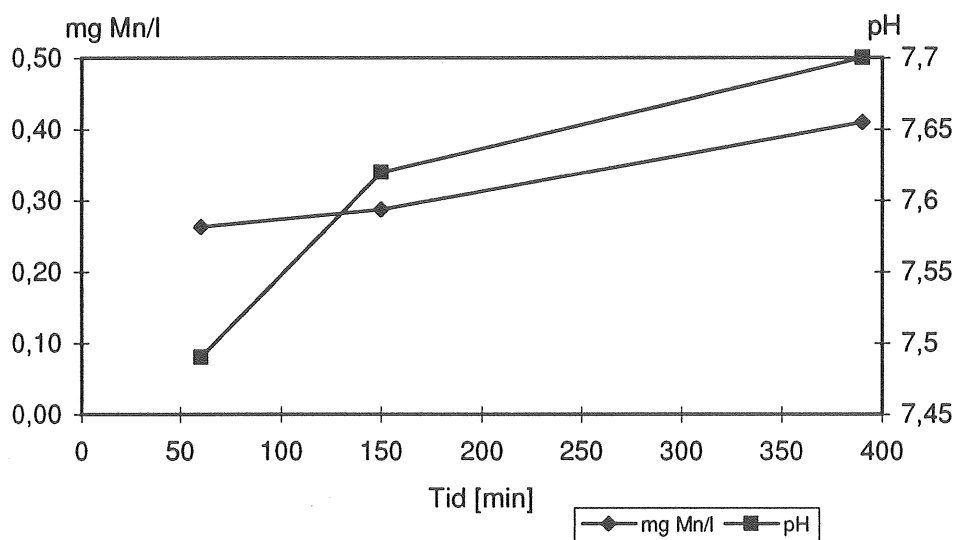
Figur 7:11 Järnhalt och pH-värde som funktion av filtreringstid



Figur 7:12 Manganhalt och pH-värde som funktion av filtreringstid.

7.2.3 Mjukt vatten med mangan och organiskt material

Vid ett försök kördes kombination I med kontinuerlig filtrering, uppströms i 6.5 timmar. Vattnet som filtrerades innehöll 1.7 mg Mn/l och en TOC-halten var 4.5 mg TOC/l. Jämfört med försöken med vatten utan organiskt material var avskiljningen nu mycket sämre. Figur 7:13 visar samband mellan manganhalt, pH-värde och filtreringstid. Mängden organiskt material på det filtrerade vattnet minskade från 4.5 mg/l till 3.7 mg/l. Manganavskiljningen ökade inte med vare sig ökande pH eller längre uppehållstid i filtret. Troligen erhålls också en viss blockering av massan pga organiskt material. En viss mängd av mangan är troligen också komplexbundet till organiskt material.



Figur 7:13 Manganhalt och pH-värde på filtrerat vatten som funktion av filtreringstid

Vid ett senare tillfälle kördes filterkombination II-IV med kontinuerligt flöde i fyra timmar. Kombination II kördes uppströms samt kombination III och IV nedströms. Vid detta tillfälle blandades snabbfiltrat och råvatten från Delsjöarna (1:1). Manganhalten på vattnet var efter dosering 0.7 mg Mn/l och TOC-halten ca 3 mg/l. Tabell 7:2 visar resultaten från försöket. Vid försöket erhöles genomgående bra avskiljningsresultat. Även försök där pH-värdet inte höjdes märkbart gav bra resultat. Det något förhöjda värdet på manganhalten i filtrerat vatten från kombination II beror på att flödet var för högt för uppströmsfiltrering.

Skillnaden i behandlingsresultat för ovan beskrivna försök med vatten innehållande mangan och organiskt material kan orsakas av att både manganhalten och halten organiskt material var högre i det första försöket.

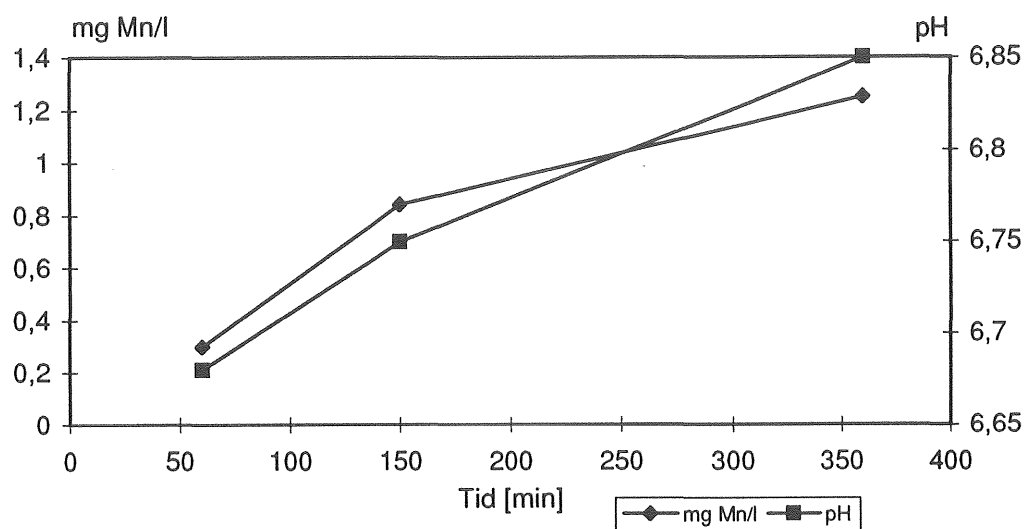
Tabell 7:2

Resultat från filtrering genom Birm-massa

Filtreringstid [min]	15	60	240
Kombination II			
mg Mn/l	0.14	0.02	0.03
pH	8.79	9.01	8.80
Flöde [ml/min]	600	500	420
Kombination III			
mg Mn/l	0.10	0.08	0.12
pH	7.22	6.90	7.11
Flöde [ml/min]	400	500	380
Kombination IV			
mg Mn/l	0.05	0.03	0.08
pH	7.10	7.23	7.10
Flöde [ml/min]	600	600	400
Inkommande			
mg Mn/l	0.69	0.69	0.69
pH	6.69	6.69	6.69

7.2.4 Hårt vatten med mangan

Ett enda försök med kolonn I kördes med hårt vatten och mangan. Sammansättning på inkommande vatten var 1.5 mg Mn/l, pH 6.2, vätekarbonathalt 45 mg/l och totalhårdhet 42 mg/l. Filtreringen pågick kontinuerligt i 6 timmar och flödet var ca 350 ml/min. Resultaten visade en mycket dålig avskiljning av mangan som dessutom blev sämre med filtreringstiden. Det filtrerade vattnets pH-värde var också relativt lågt, 6.7-6.9. Figur 7:14 visar manganhalt och pH som funktion av filtreringstid. Den försämrade avskiljningen kan förklaras dels med det låga pH-värdet på filtrerat vatten och dels pga att kalciumjoner adsorberas till ytan på Birm.



Figur 7:14 Manganhalt och pH som funktion av filtreringstid vid filtrering av hårt vatten

7.2.5 Slutsatser

Filtrering genom Birm-massa ger ett bra resultat på manganavskiljning för mjukt vatten som endast innehåller mangan. Det är dock viktigt att filtret backspolas efter en drifttid motsvarande max 2 timmars kontinuerlig filtrering. Fördelen med Birm är att den inte behöver regenereras med kaliumpermanganat som Manganese Greensand. Birm ger liksom Manganese Greensand ett sämre resultat då vattnet innehåller även järn. Organiskt material påverkar också Birm-massan negativt vid en halt på mer än 3 mg TOC/l. Vid filtrering av hårt vatten adsorberas även kalcium på Birm ytan vilket troligen bidrager till den försämrade avskiljningen av mangan. Detta bör dock studeras ytterligare då det är osäkert att dra slutsatser från endast ett filtreringsförsök.

7.3 Mangandioxid

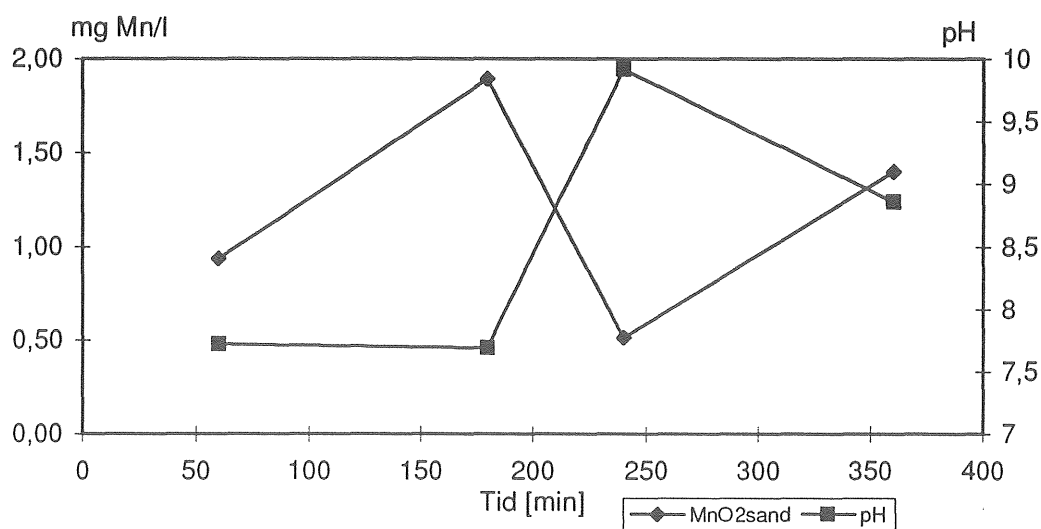
Tabell 7:3 visar de två kombinationer med mangandioxid som kördes. Kombination I kördes nedströms och kombination II uppströms.

Tabell 7:3 Filterkombinationer med mangandioxid

Kombination	Massa	Bäddhöjd [cm]	Massa	Bäddhöjd [cm]
I	Mangandioxid	16	sand	64
II	Mangandioxid	16	sand Akdolit Gran	44 20

7.3.1 Mjukt vatten med mangan

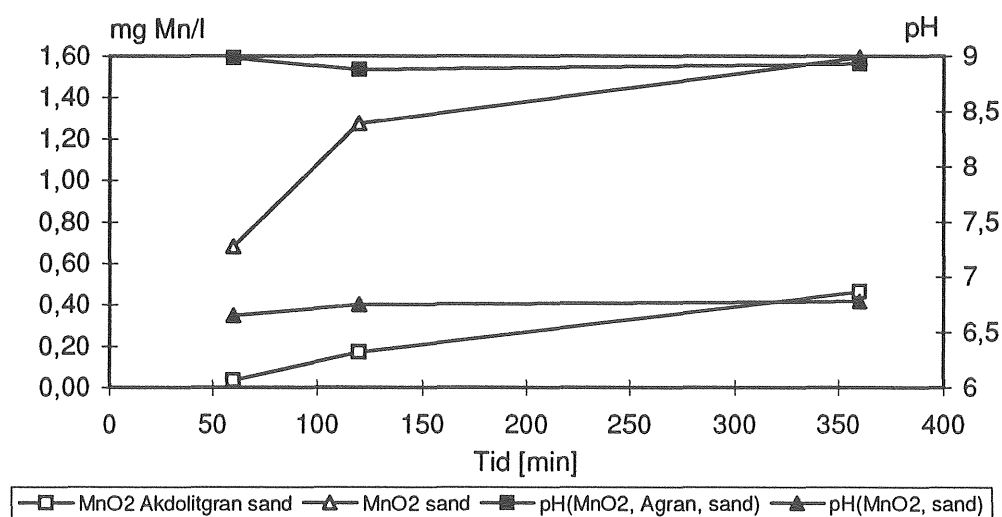
Halten mangan varierade mellan 2 och 5 mg Mn/l. Vid första försöket då manganhalten var 5 mg/l kördes kolonnerna kontinuerligt i tre timmar varefter flödet stoppades i ca 10 timmar och därefter ytterligare tre timmars filtrering. Kolonnerna backspolades först efter sex timmars filtrering. Resultaten visar för båda kolonnerna att avskiljningen minskar med tiden men förbättras efter att flödet stoppats. Figur 7:15 visar manganhalt och pH-värde på vatten filtrerat genom mangandioxid och sand vid ett försök där manganhalten på inkommande vatten var 5 mg Mn/l.



Figur 7:15 Manganhalt och pH-värde på filtrerat vatten som funktion av filtreringstid. Manganhalt på inkommande vatten var 5 mg/l.

Halten mangan på filtrerat vatten var vid detta försök hela tiden högre än rekommenderat gränsvärde (0.3 mg/l). Avskiljningen i kombination II visade samma förlopp, med något bättre avskiljning, dock inte under gränsvärdet. Halten mangan på inkommande vatten är troligen för hög för att kunna behandlas med mangandioxid.

Nästa försök kördes kontinuerligt i sex timmar utan uppehåll och med en manganhalt i inkommande vatten på 2.8 mg/l. Resultaten visar en ökande manganhalt på filtrerat vatten med filtreringstiden. Avskiljningen i kolonnen med Akdolit Gran ligger dock på en lägre nivå, vilket till stor del beror på ett högre pH-värde, se figur 7:16.



Figur 7:16 Manganhalt och pH-värde på filtrerat vatten som funktion av filtreringstid. Manganhalt på inkommande vatten var 2.8 mg/l.

Dessutom filtrerades vatten med en manganhalt på 2 mg Mn/l kontinuerligt genom kombination I och II i 8 respektive 6.5 timmar. Resultaten visar att avskiljningen är beroende av uppehållstiden i filtret, längre uppehållstid ger bättre resultat. Dessutom inverkar också filtreringstiden mellan backspolningstillfällena.

Avslutningsvis kördes ett försök med mjukt, manganhaltigt vatten där pH-värdet på inkommande vatten justerades till olika nivåer under filtreringens gång. Mangandoserat vatten pumpades kontinuerligt genom kolonnerna. Prov för bestämning av manganhalten togs en timme efter varje pH-justering på inkommande vatten. Tabell 7:4 visar resultaten efter filtrering genom mangandioxid och sand. Resultaten från filtrering genom mangandioxid, sand och Akdolit Gran redovisas inte eftersom pH-värdet blev så högt att man inte kan avgöra om manganavskiljningen beror på mangandioxiden eller utfällning pga högt pH. Före sista provtagningen backspolades kolonnen och därefter filtrerades inkommande vatten kontinuerligt i 6.5 timmar.

Tabell 7:4

Manganhalt och pH-värde på vatten filtrerat genom mangandioxid och sand vid olika pH.

Inkommande vatten		Filtrerat vatten	
pH	mg Mn/l	pH	mg Mn/l
4.66	1.39	6.64	0.32
4.84	1.36	6.41	0.44
6.81	1.38	6.77	0.69
6.91	1.38	6.81	0.71
6.11	1.27	6.49	0.81
6.20	1.33	6.49	0.81
8.95	1.22	7.22	0.72
9.13	1.26	7.03	0.68
7.07	1.51	7.16	0.59

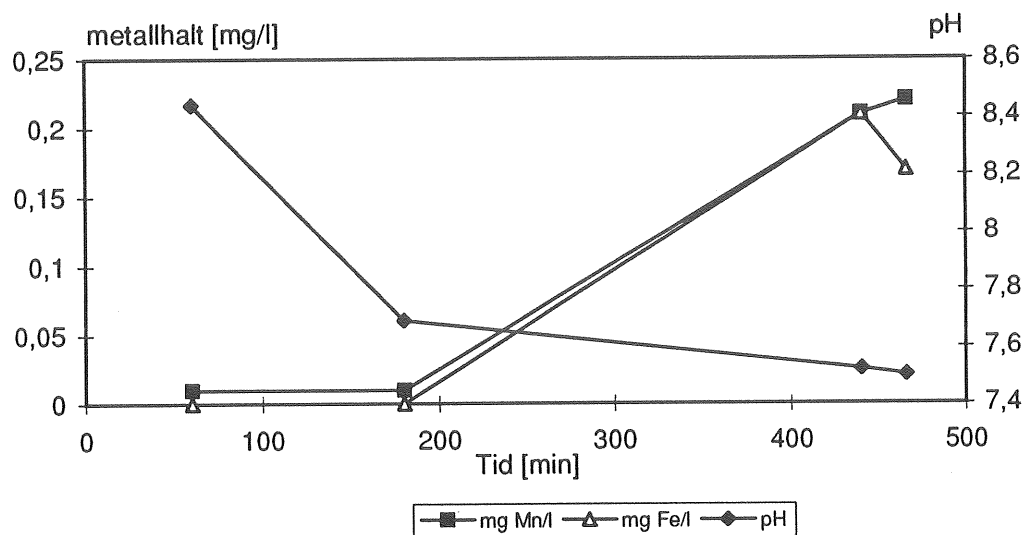
Resultatet från försöket visar att avskiljningsresultatet påverkas mer av filtreringstidens längd än pH på inkommande vatten. Dock framgår inte av detta försök vilken effekt pH-värdet på inkommande vatten har för längre driftstider.

Mangandioxid visar sig liksom Manganese Greensand och Birm ha en viss pH-justerande effekt på vattnet mot ett pH-värde omkring 7.

7.3.2 Mjukt vatten med järn och mangan

Vid ett försök filtrerades vatten med både järn och mangan, 2.5 resp. 1.1 mg/l. Endast kolonnen med mangandioxid, sand och Akdolit Gran testades och filtreringen pågick kontinuerligt i 8 timmar.

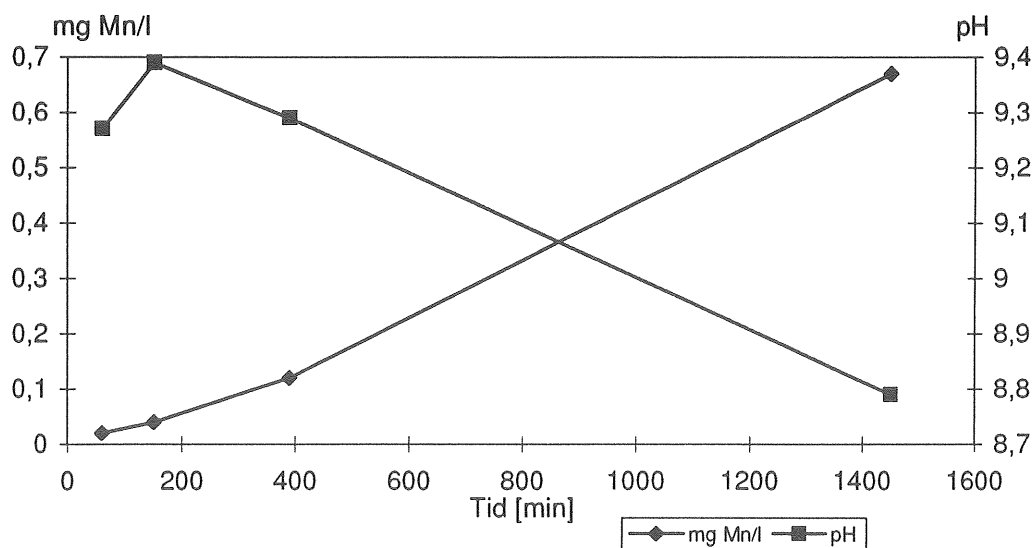
Både järn- och manganhalten på filtrerat vatten visar samma förlopp under filtreringen. En mycket bra avskiljning erhöles under de tre första timmarna men därefter ökade utgående halt snabbt med filtreringstiden, se figur 7:17. Normalt backspolas dock ett filter efter ca två timmars filtrering varför denna minskade effekt i avskiljning inte har någon avgörande betydelse i praktiken.



Figur 7:17 Järn- och manganhalt på filtrerat vatten som funktion av filtreringstid.

7.3.3 Mjukt vatten med mangan och organiskt material

Vatten med en manganhalt på 1,7 mg/l och en TOC-halt på 4,5 mg/l filtrerades kontinuerligt i 24 timmar genom kolonnen med mangandioxid, sand och Akdolit Gran. Figur 7:18 visar hur manganhalten på filtrerat vatten ökar med filtreringstiden.



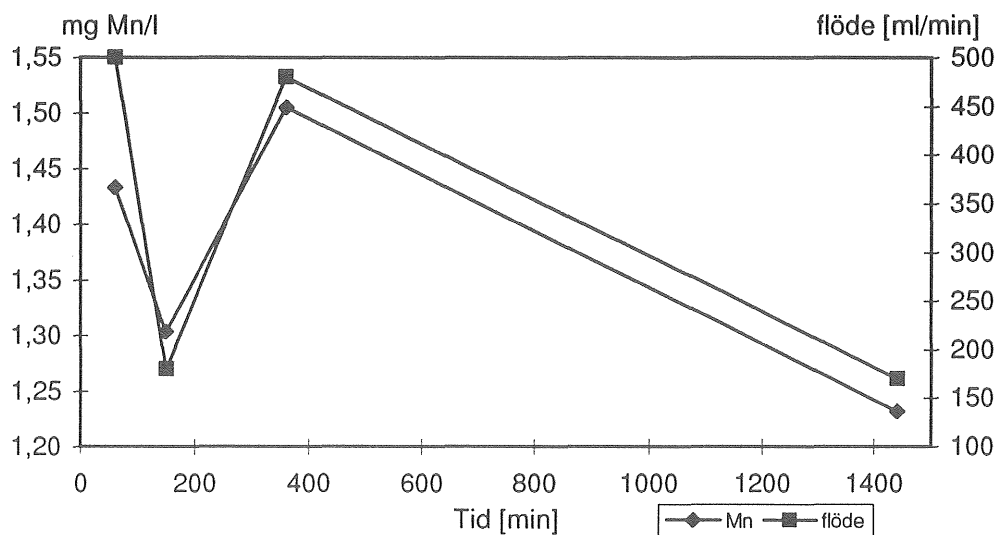
Figur 7:18 Manganhalt på filtrerat vatten som funktion av filtreringstid.

Den förhöjda manganhalten bör kunna undvikas om filtret backspolas efter en kortare drifttid, 1-2 timmars filtreringstid. En viss inverkan på den ökande manganhalten har också det minskande pH-värdet, men detta torde ändå vara av mindre betydelse eftersom det rör sig om en relativt liten pH-ändring.

7.3.4 Hårt vatten med mangan

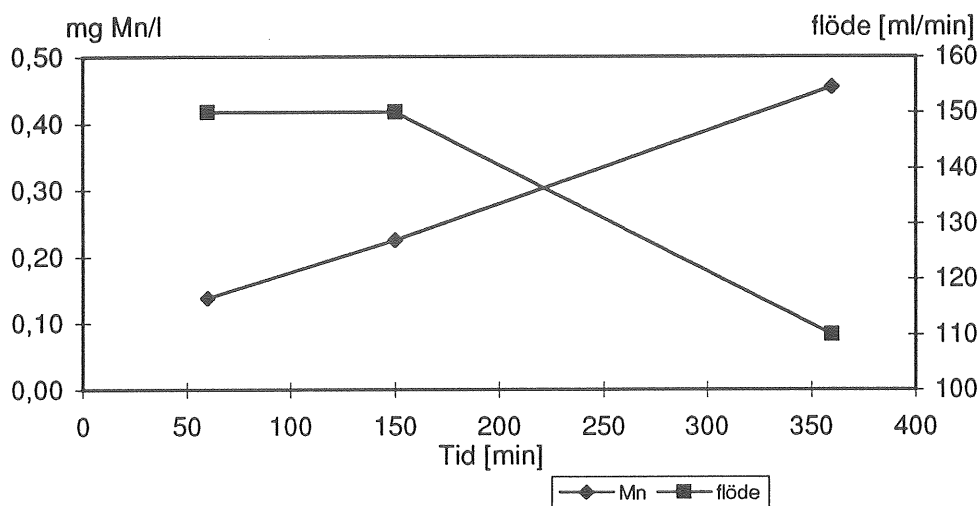
Hårt vatten med en manganhalt på 1.5 mg/l, pH 6.2, vätekarbonathalt 45 mg/l och totalhårdhet 42 mg/l filtrerades kontinuerligt i 6 timmar genom mangandioxid, sand och Akdolit Gran samt i 24 timmar genom mangandioxid och sand.

Resultaten visar att manganavskiljningen i kolonnen med mangandioxid, figur 7:19, och sand är mer beroende av uppehållstiden än fallet är för kolonnen som dessutom innehöll Akdolit Gran. Avskiljningen i den sistnämnda kolonnen är mer beroende av filtreringstiden, figur 7:20. Det filtrerade vattnets pH-värde var efter mangandioxid/sand kolonnen 6.3 och efter kolonnen med mangandioxid, sand och Akdolit Gran 7.5. Den mycket bättre manganavskiljningen i kolonnen med mangandioxid, sand och Akdolit Gran kan orsakas av flera faktorer. Flödet genom kolonnen är lägre, pH-värdet på filtrerat vatten något högre samt dessutom har kolonnen varit i drift något längre tid än kolonnen med endast mangandioxid och sand. En längre drifttid har en positiv effekt för uppbyggnad av mangandioxid på sandkornen vilket ökar den katalytiska avskiljningseffekten i filtret.



Figur 7:19

Manganhalt på filtrerat vatten samt flöde vid olika filtreringstider. Filtermaterial: mangandioxid och sand.



Figur 7:20 Manganhalt på filtrerat vatten samt flöde vid olika filtreringstider. Filtermaterial: mangandioxid, Akdolit Gran och sand.

7.3.5 Slutsatser

Filtrering genom mangandioxid-massa är mindre effektivt för avskiljning av mangan än filtrering genom Manganese Greensand respektive Birm.

Filtreringsresultatet är beroende av att uppehållstiden i filtret inte blir för kort. En uppehållstid på minst 10 minuter bör eftersträvas. Resultaten tyder på att effekten förbättras efter en längre tids användning beroende på att ett mangandioxidskikt bildas på sandkornen som blandas med mangandioxidmassan.

Någon negativ effekt av organiskt material i vattnet framgår inte av försöken. Däremot erhöles dålig effekt vid filtrering av hårt vatten i det fall då filtret endast innehöll mangandioxid och sand.

Samtliga försök med mangandioxid bör studeras ytterligare i form av långtidsförsök för att kunna dra säkra slutsatser om dess funktion.

8 SLUTSATSER OCH FÖRSLAG TILL FORTSATTA STUDIER

Sura, järn- och manganhaltiga vatten från privata vattentäkter behöver ofta behandlas för att slippa problem såsom korrosion av ledningar samt lukt och smak. För att höja vattnets pH-värde används ofta avsyrningsmassor som filtermaterial.

Resultat från undersökningen visar att avsyringseffekten hos avsyrningsmassorna påverkas av järn och mangan i vattnet. Genom utfällning och adsorption på massapartiklarna minskar avsyrningsmassans aktiva yta. Mangan faller ut närmare massapartiklarnas yta än järn som till stor del fälls ut redan i bulkfasen. Mangan adsorberas dessutom till större andel i massakornens porer än järn. Detta medför att avsyringseffekten påverkas mer av mangan än järn.

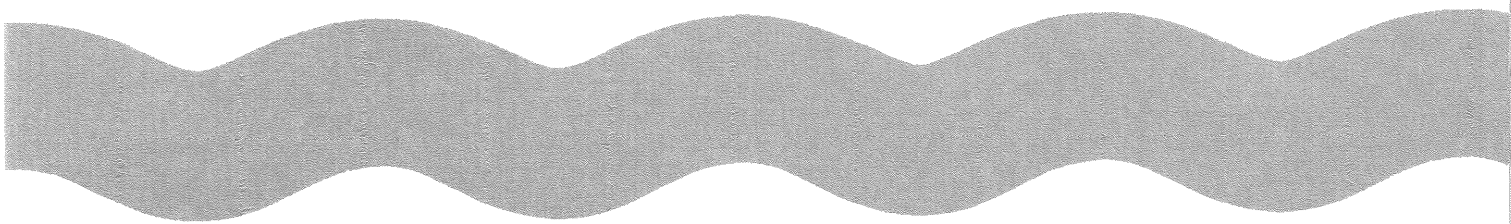
Avsyrningsmassor kan dessutom fungera som järn- och manganavskiljningsmassor om hänsyn tas till den försämrade avsyringseffekten och att backspolning utföres regelbundet. Järn avskiljs mycket effektivt i kalkstensmassan Hydrokarbonat medan mangan avskiljs bäst i halvbrända dolomitmassor eftersom en höjning av pH-värdet till minst 9 fordras.

Vid val av avsyrningsmassor är det väsentligt att ta hänsyn till både vattnets egenskaper med avseende på pH, hårdhet, vätekarbonat- och kolsyrainhalt samt järn- och manganhalt. En förhöjd järn- och manganhalt kan medföra att tätare backspolningar krävs samt eventuellt utbyte av massa efter en viss tid. Man bör också undvika uppströmsfiltrering eftersom utfällt järn och mangan kan följa med det filtrerade vattnet ut.

På marknaden finns även speciella järn- och manganavskiljningsmassor av katalytisk typ, Manganese Greensand, Birm och mangandioxid. Dessa massor användes antingen separat för avskiljning av järn och mangan eller i kombination med avsyrningsmassor för att även höja pH-värdet på vattnet. Vid blandning av Manganese Greensand eller Birm med avsyrningsmassa bör man välja en massa med liten kornstorlek för att få bästa backspolningseffekt. Det är nämligen viktigt att kornstorlek och densitet avpassas så att båda massorna expanderar vid backspolningen.

Manganese Greensand är mycket effektiv för avskiljning av mangan även vid så höga halter som 5 mg/l. Effekten hos Manganese Greensand påverkas dock negativt om vattnet innehåller även järn i större mängd (>1 mg/l). Närvaro av organiskt material i vattnet på halter upp till 4-5 mg TOC/l påverkar inte manganavskiljningen i Manganese Greensand negativt. Filtrering av hårt vatten har en tendens att minska avskiljningseffekten av mangan.

Den katalytiska massan Birm ger också en bra manganavskiljning vid behandling av vatten med mangan. Birmmassans effekt påverkas också negativt om vattnet innehåller även järn. Dessutom fungerar avskiljningen något sämre vid närvaro av organiskt material (4-5 mg TOC/l) än Manganese Greensand. Birm visar liksom Manganese Greensand en försämrad avskiljningseffekt vid filtrering av hårt vatten.



Sura, järn- och manganhaltiga vatten från privata vattentäkter behöver ofta behandlas för att slippa problem såsom korrosion av ledningar samt lukt och smak. För att höja vattnets pH-värde används ofta avsyrningsmassor som filtermaterial.

Resultat från undersökningen visar att avsyrningseffekten hos avsyrningsmassorna påverkas av järn och mangan i vattnet. Genom utfällning och adsorption på massapartiklarna minskar avsyrningsmassans aktiva yta. Mangan faller ut närmare massapartiklarnas yta än järn som till stor del fälls ut redan i bulkfasen. Mangan adsorberas dessutom till större andel i massakornens porer än järn. Detta medför att avsyrningseffekten påverkas mer av mangan än järn.

Avsyrningsmassor kan dessutom fungera som järn- och manganavskiljningsmassor om hänsyn tas till den försämrade avsyrningseffekten och att backspolning utföres regelbundet. Järn avskiljs mycket effektivt i kalkstensmassan Hydrokarbonat medan mangan avskiljs bäst i halvbrända dolomitmassor eftersom en höjning av pH-värdet till minst 9 fordras.

Vid val av avsyrningsmassor är det väsentligt att ta hänsyn till både vattnets egenskaper med avseende på pH, hårdhet, vätekarbonat- och kolsyrahalt samt järn- och manganhalt. En förhöjd järn- och manganhalt kan medföra att tätare backspolningar krävs samt eventuellt utbyte av massa efter en viss tid. Man bör också undvika uppströmsfiltrering eftersom utfällt järn och mangan kan följa med det filtrerade vattnet ut.

På marknaden finns även speciella järn- och manganavskiljningsmassor av katalytisk typ, Manganese Greensand, Birm och mangandioxid. Dessa massor användes antingen separat för avskiljning av järn och mangan eller i kombination med avsyrningsmassor för att även höja pH-värdet på vattnet. Vid blandning av Manganese Greensand eller Birm med avsyrningsmassa bör man välja en massa med liten kornstorlek för att få bästa backspolningseffekt. Det är nämligen viktigt att kornstorlek och densitet avpassas så att båda massorna expanderar vid backspolningen.

Manganese Greensand är mycket effektiv för avskiljning av mangan även vid så höga halter som 5 mg/l. Effekten hos Manganese Greensand påverkas dock negativt om vattnet innehåller även järn i större mängd (>1 mg/l). Närvaro av organiskt material i vattnet på halter upp till 4-5 mg TOC/l påverkar inte manganavskiljningen i Manganese Greensand negativt. Filtrering av hårt vatten har en tendens att minska avskiljningseffekten av mangan.

Den katalytiska massan Birm ger också en bra manganavskiljning vid behandling av vatten med mangan. Birmmassans effekt påverkas också negativt om vattnet innehåller även järn. Dessutom fungerar avskiljningen något sämre vid närvaro av organiskt material (4-5 mg TOC/l) än Manganese Greensand. Birm visar liksom Manganese Greensand en försämrad avskiljningseffekt vid filtrering av hårt vatten.

Mangandioxidmassa är inte lika effektiv för avskiljning av mangan som de andra katalytiska massorna. Men effekten tycks dock öka efter en längre drifttid. Mangandioxid kräver också en relativt lång uppehållstid i filtret (>10 min).

För samtliga katalytiska massor är regelbunden backspolning efter ca två timmars filtrering nödvändig för att få bra resultat på filtrerat vatten. Backspolning med behandlat vatten istället för råvatten är att rekommendera. Vid backspolning med råvatten finns det en risk att järn och mangan avskiljs i botten på filtret vid själva backspolningen och sedan lösgöres då filtret tas i drift.

I föreliggande undersökning har endast korttidsförsök kunnat köras pga projektets tidsbegränsning. Av intresse vore att testa de olika filtermaterialen under längre period för att säkrare kunna förutse hur ett filter kommer att fungera i praktiken.

Dessutom vore det värdefullt att köra försök med naturliga grundvatten med olika sammansättning. I föreliggande undersökning har vattenverkets renade vatten använts efter dosering av järn, mangan och hårdhetsbildande ämnen. Dessutom har vattenverkets råvatten (ytvatten från Göta älv) använts. Dessa båda vatten har en hög syrehalt och därmed också högre redoxpotential jämfört med vad som är vanligt för grundvatten. Utfällningsegenskaperna för järn och mangan är beroende av syrehalt och redoxpotential i vattnet (Drever 1988). Dessutom kan vissa andra ämnen som naturligt finns i grundvatten påverka behandlingsresultatet vilket inte framgår av denna undersökning.

Resultatet från undersökningen visar också att det är problem vid backspolning av filter där Manganese Greensand eller Birm blandas med avsyrningsmassa pga olika densitet och partikelstorlek. Av intresse vore därför att ta fram en mindre fraktion på avsyrningsmassor. Även en utveckling av ett enkelt system med skilda filterbehållare för katalytiska massor och avsyrningsmassor kan bli aktuellt. Ett sådant alternativ måste dock vara ekonomiskt jämförbart med de idag aktuella filtren på marknaden.

9. REFERENSER

Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, S.J. (1978) Statistics for Experimenters

Clack Corporation (1993) Informationsmaterial. Clack Corporation, 4462 Duraform Lane
P.O. Box 500 Windsor, Wisconsin 53598-0500 USA.

DIN 19621 (okt 1973) Dolomitiskt filtermaterial zur Wasseraufbereitung.

Drever, I.J. (1988) The Geochemistry of Natural Waters 2nd ed.

Horkeby, G. (1992) Filtermassor för avsyring - en undersökning av dess egenskaper för
behandling av sura brunnsvatten. Forskningsrapport, Publ. 1:92. VA-teknik CTH.

Horkeby, G. (1993) Järn- och manganavskiljningsmetoder för dricksvatten. En
litteraturstudie. Forskningsrapport, Publ. 3:93. VA-teknik CTH.

Lind Johansson, E., Hedberg, T., Berghult, B. (1994) Invändig korrosion av
kopparledning för dricksvattendistribution. Vatten 50,103-111.

Letterman, R.D., Driscoll, C.T., Haddad, M., Hsu, H.A. (1986) Limestone bed contactors
for control of corrosion at small water utilities. Water Engineering Research Laboratory,
Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati,
Ohio.

Letterman, R.D., Haddad, M., Driscoll, C.T. (1991) Limestone contactors: Steadystate
design relationships. Journal of Environmental Engineering, 117, No. 3, pp 339-358.

Letterman, R.D. (1993) Discussion: Pilot Testing a Limestone Contactor in British
Columbia. J. AWWA 85, 2, p 91-92.

Lowell, S., Shields, J.E. (1991) Powder Surface Area and Porosity. 3 ed.

Reijnen, G.K. (1976) Ontzuring van water met behulp van dolomitisch filtermaterial.
Rijswijk (KIWA) Mededeling nr 47.

Reijnen, G.K. (1988) Ontzuren van grondwater. Nieuwegein (KIWA) Mededeling nr:101.

Statens Naturvårdsverk (1986) Åtgärder mot surt dricksvatten från enskilda vattentäkter.
Informationsbroschyr.

